Die Bandenspektren des Aluminiums.

Verkürzte Fassung
der
INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde,
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Abteilung
der hohen Philosophischen Fakultät
der Universität Basel
vorgelegt von

Walter Mörikofer
aus Basel.

Basel
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1925

Die Bandenspektren des Aluminiums.

Verkürzte Fassung
der
INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde,
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Abteilung
der hohen Philosophischen Fakultät
der Universität Basel
vorgelegt von

Walter Mörikofer
aus Basel.

Basel
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1925

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *A. Hagenbach* und Dr. *H. Zickendraht.*

Basel, den 17. Juni 1924.

Prof. **F. Zschokke,** Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Herrn *Walter Mörikofer* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 17. Juni 1924 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 17. Juni 1924 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Physikalischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek, in Bern;
4. beim Verfasser, in Basel.

Separatabdruck aus den
„Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel",
Band XXXVI, 1924—1925.

Die Bandenspektren des Aluminiums.

Mit acht Figuren,
wovon fünf auf einer Tafel (I).

Von

Walter Mörikofer.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 36

A. Methodik und Material meiner Untersuchungen 37
I. Beschreibung der benützten Apparate und Methoden 37
1. Die Lichtquelle 37
2. Die Spektralapparate 39
a) Der Prismenspektrograph 39
b) Das Konkavgitter 40
3. Die Ausmessung der Spektren 42
II. Allgemeine Angaben über das Beobachtungsmaterial 43
1. Übersicht über meine Spektralaufnahmen 43
2. Die Verunreinigungen im Aluminiumbogen 44

B. Beobachtungen über die Bandenspektren des Aluminiums und ihre Gesetzmässigkeiten 45
I. Die Banden des Aluminiums 45
1. Übersicht über die früheren Beobachtungen 45
2. Ergebnisse der eigenen Beobachtungen und Messungen 48
a) Entstehungsbedingungen und Ursprung der Al-Banden . . 48
b) Ausmessung der Al-Bandenkanten 50
c) Die Intensitätsverhältnisse der Al-Banden 55
3. Die Gesetzmässigkeiten der Al-Banden 57
a) Allgemeines über empirische Bandengesetze 57
b) Frühere Untersuchungen über die Gesetzmässigkeiten der Al-Banden 61
c) Eigene Untersuchungen über die Gesetzmässigkeiten der Al-Bandenkanten 64
II. Die Banden des Aluminiumhydrids 72
1. Übersicht über die früheren Beobachtungen 72
2. Ergebnisse der eigenen Beobachtungen und Messungen 73
a) Auftreten und Aussehen der Al-Hydridbanden 73
b) Entstehungsbedingungen und Ursprung der Al-Hydridbanden 77
c) Ausmessung der Al-Hydridbanden 83
d) Die Intensitätsverhältnisse der Al-Hydridbanden 88
3. Die Gesetzmässigkeiten der Al-Hydridbanden 88
a) Frühere Untersuchungen 88
b) Eigene Untersuchungen 89
III. Weitere Banden im Aluminiumspektrum 97
1. Die Gasbanden des Aluminiumbogens 97
2. Neue Banden im Aluminiumbogen 100

C. Schlussbemerkungen: Die Banden des Al und des Al-Hydrids im Lichte der neueren Bandentheorie 101
D. Zusammenfassung der Hauptresultate 105
Literaturverzeichnis 108
Erläuterungen zu Tafel I 110

Verzeichnis der Tabellen.

Tabelle Seite
I. Ausmessung der Al-Bandenkanten 52
II. Interpolierte Wellenlängen von Al-Bandenkanten 54
III. Intensitätsverlauf der Al-Bandenkanten 56
IV. Schwingungszahlen der Al-Bandenkanten 65
V. Formelkonstanten für die Al-Bandenkanten 67
VI. Kantenschema der Al-Bandenkanten 69
VII. Einteilung der Al-Hydridbanden 74
VIII. Erstreckung der Al-Hydridbanden 76
IX. Ausmessung der Al-Hydridbanden 85
X. Schwingungszahlen der Al-Hydridbanden 90
XI. Formelkonstanten für die Al-Hydridbanden 96
XII. Kanten der nach Violett abschattierten Banden 101

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit stellt einen auf etwa einen Drittel reduzierten Auszug aus einer Dissertation dar, die im Physikalischen Institut der Universität Basel unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Aug. Hagenbach entstanden ist. Bei dem Versuche, durch Wahl besonderer Versuchsbedingungen unsere Kenntnisse vom Linienspektrum des Al, die 1913 von Grünter (L. 36) bei Normaldruck festgelegt worden waren, zu vermehren und die Gültigkeit des von Kossel und Sommerfeld (L. 67, L. 101, S. 456 ff.) aufgestellten „Verschiebungssatzes" am Al zu prüfen[1]), machte ich die Beobachtung, dass meine Aufnahmen ganz bedeutend mehr Banden und Bandenkanten des Al erkennen lassen, als die früheren Autoren angeben. Ich wandte daher meine Aufmerksamkeit der eingehenden Untersuchung und Ausmessung der Bandenspektren des Al zu; neben dem gewöhnlichen Bandenspektrum gelang es mir, auch über ein zweites, ebenfalls nach Rot abschattiertes Bandenspektrum, das nur bei bestimmten Bedingungen auftritt und erst von wenigen Forschern beobachtet wurde, verschiedene neue Beobachtungen anzustellen. So konnte ich eine bedeutend grössere Anzahl Linien in diesen Banden nachweisen, die ihnen innewohnende Gesetzmässigkeit aufzeigen, Eigentümlichkeiten in ihrem Auftreten beobachten

[1]) Meine vorläufigen Ergebnisse haben die Gültigkeit des Verschiebungssatzes für Al als sehr wahrscheinlich erscheinen lassen; mittlerweile hat nun Paschen (L. 97) an Hand eines grossen Beobachtungsmaterials einen eingehenden Beweis dafür erbracht.

und die Annahme begründen, dass ihr Träger eine Wasserstoffverbindung des Al ist. Bei meiner Untersuchung des Al-Spektrums habe ich auch eine Reihe interessanter und teilweise neuer Beobachtungen an den im Al-Bogen auftretenden Gasbanden sowie einige Wahrnehmungen über neue Banden gemacht.

Im vorliegenden Auszuge sind besonders stark gekürzt die Beschreibungen der benützten Apparate und Methoden, die Partien über die Gasbanden und die im Al-Spektrum gefundenen Verunreinigungen, sowie vor allem die historischen Zusammenstellungen über frühere Untersuchungen; für genauere Angaben aus diesen Kapiteln ist deshalb das in Basel und Bern erhältliche Original der Dissertation zu konsultieren. Die benützte Literatur ist in einem Literaturverzeichnis am Schlusse zusammengestellt; im laufenden Text wird mit „L." auf diese Liste hingewiesen. Zur Illustration der wichtigsten Beobachtungen sind in Tafel I die Reproduktionen einiger Spektralaufnahmen beigegeben. Ein Auszug der vorläufigen Ergebnisse meiner Messungen und Rechnungen wurde 1921 veröffentlicht in L. 43, einige Angaben über das zweite Bandenspektrum 1924 in L. 90, 91.

Erster Teil:

Methodik und Material meiner Untersuchungen.

I. Kapitel: Beschreibung der benützten Apparate und Methoden.

1. Die Lichtquelle.

Zu meinen Untersuchungen liess ich den Lichtbogen stets zwischen Elektrodenstäben von metallischem Al brennen, wie sie im Handel erhältlich sind. Der Al-Bogen emittiert ein intensiv grünes Licht; nur die Ansatzstellen an den Elektroden sind sehr hell gelb. Er brennt nicht gleichmässig und ruhig, sondern flackert stark und verlöscht leicht infolge Oxydbildung. Immer dort, wo der Bogen brennt, bildet sich am Al ein Überzug aus einem harten, weisslichen Oxyd, das den Strom nicht leitet und so den Bogen zum Umherwandern zwingt. Wenn er dabei verlöscht, ist eine Neuzündung nicht leicht, da sie an einer bereits oxydierten Stelle nicht eingeleitet werden kann. Eine Entfernung des Oxydüberzuges mit der Feile ist untunlich, da wegen seiner Härte stets viel Eisen von der Feile an der Elektrode zurückbleibt und dann die weitern Aufnahmen spektroskopisch stört; der Oxydüberzug wurde deshalb stets an der Drehbank abgedreht. Bei stark vermindertem Druck brennt der Bogen

noch viel unruhiger als bei Normaldruck; vor allem klettert er den Elektroden entlang und erreicht oft eine Länge, die 10 bis 20 mal so gross ist wie der wirkliche Elektrodenabstand. Dagegen verlöscht der Bogen dann viel weniger leicht, da der Sauerstoffvorrat der Luft schnell verbrannt ist und die Oxydation aufhört; umgekehrt verlöscht der Bogen bei erhöhtem Druck wegen der vermehrten Oxydation schnell. Bei grossen Stromstärken von 8 bis 10 Ampere, wie sie für bestimmte Aufnahmen notwendig waren, beginnen die Al-Elektroden schon nach kurzem zu schmelzen und in grossen Klumpen abzutropfen.

Während bisher das Al-Spektrum fast ausschliesslich im Kohlebogen untersucht wurde, in den das Al in Form von Al-Salzen oder von kleinen Metallstückchen hineingebracht wurde, habe ich trotz den genannten Nachteilen (Schmelzen, Oxydation, unruhiges Brennen und häufiges Verlöschen) für meine Aufnahmen stets metallische Al-Elektroden verwendet; dank der grössern Lichtintensität lassen sich so auch schwächere Erscheinungen beobachten; es scheint mir auch nicht ausgeschlossen, dass gerade wegen der vielen Kohlebanden bisher nur die stärkern Al-Kanten beobachtet worden sind.

Als Lampe benützte ich neben einer offenen Stativlampe und einer in einem Gehäuse eingeschlossenen Regulierlampe von Duboscq für die grosse Mehrzahl aller Aufnahmen den grossen Druckkessel des Physikalischen Instituts. Dieser wurde im Sommer 1918 für Untersuchungen des Bogens und des Funkens in spektroskopischer und in elektrischer Hinsicht innerhalb eines Druckbereiches vom Vakuum bis zu etwa 20 Atmosphären nach den Angaben von Prof. Hagenbach konstruiert und von ihm auch beschrieben (L. 40). Bei der vorliegenden ersten mit diesem Druckkessel durchgeführten Arbeit haben sich seine Konstruktionseinzelheiten als sinnreich und praktisch bewährt.

Als Pumpe wurde eine elektrisch betriebene Zweikolbenpumpe der Maschinenfabrik Burckhardt A.-G. in Basel verwendet, die im Maschinenraum des Instituts aufgestellt ist und durch Rohrleitungen mit den Laboratorien in Verbindung steht. Sie erreicht einerseits ein Vakuum von wenigen mm Hg und andrerseits Überdrucke von 18 Atmosphären. Als Stromquelle wurde für alle Bogenaufnahmen das städtische Gleichstromnetz mit einer Spannung von 220 Volt und Stromstärken zwischen 3 und 12 Ampere benützt.

Da das technische Al einen Eisenzusatz enthält, und deshalb im Al-Bogen alle stärkern Eisenlinien erscheinen, so konnten diese

stets als Normale für Ausmessungen benützt werden. Bei allen für Messungen bestimmten Aufnahmen wurde ausserdem noch das Spektrum des Eisenbogens[1]) mit gleicher Justierung über einen Teil der Aufnahme geworfen. Für die Ausmessung der grünen und gelbgrünen Bandenpartien wurden die Funkenspektren von Eisen, Kupfer und Nickel gemeinsam benützt.

Bei den Aufnahmen des Al-Funkens zwischen Al-Stäben wollte ich vor allem den Einfluss der Veränderungen in der elektrischen Erregung untersuchen und variierte deshalb Kapazität, Selbstinduktion und Frequenz. Als Stromquelle wurde ein Klingelfuss'sches Induktorium von 75 cm Schlagweite benützt; betrieben wurde es teils mit intermittierendem Gleichstrom, der mit einem Leuchtgas-Unterbrecher gewonnen wurde, teils mit Wechselstrom, der mit der gewünschten Spannung, Stromstärke und Frequenz direkt dem von Hagenbach (L. 39) beschriebenen Umformeraggregat entnommen wurde. Die Spannung im Sekundärkreis betrug bei Normaldruck 10000 Volt, bei 10 bis 12 Atmosphären waren gegen 40000 Volt notwendig.

2. Die Spektralapparate.

a) Der Prismenspektrograph.

Neun Zehntel meiner Aufnahmen wurden mit dem grossen Universalspektrographen gewonnen, der nach Hagenbachs Angaben (L. 37) von Otto Toepfer & Sohn in Potsdam konstruiert wurde, und zwar benützte ich teils ein Quarzprisma, teils ein Glasprisma. Das Quarzprisma bietet vor allem den ultravioletten Bereich mit guter Dispersion; bei Wellenlänge 2200 entfallen auf einen mm ca. 16 AE, bei 4200 ca. 180 AE.

Wichtiger war für meine Untersuchung der durchwegs im Sichtbaren liegenden Al- und Al-Hydridbanden das stark dispergierende Flintglasprisma von Heele mit konstanter Ablenkung von 90°. Seine Dispersion ist besonders gross im Violett und Blau, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht.

Bei Wellenlänge	entfallen auf einen mm
4200	ca. 27 AE
4600	„ 40 „
5000	„ 55 „
5400	„ 75 „
5800	„ 100 „

[1]) Als Elektroden wurden für den Vergleichsbogen Eisenstäbe von etwa 1 cm Durchmesser benützt; als Stromquelle diente der städtische Gleichstrom mit Stromstärken von 4 bis 6 Ampere. Da der Eisenbogen viel lichtstärker ist als der Al-Bogen, so genügten hier 3 bis 5 mal kürzere Expositionszeiten.

Als günstigste Spaltbreite wurde 0,01 mm gefunden; die Expositionsdauer betrug in der Regel 10 bis 40 Sekunden, bei lichtschwachen Objekten bis zu einigen Minuten. Unter verschiedenen Plattensorten fand ich die orthochromatischen Ciba-Platten der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel am günstigsten. Nicht nur sind sie viel stärker grün- und gelbempfindlich als die sog. panchromatischen Lumière-Platten, sondern sie ergeben auch besonders klare Negative mit scharfen Kontrasten.

b) Das Konkavgitter.

Die vorliegende Arbeit ist die erste mit dem hiesigen Rowland'schen Gitter durchgeführte Untersuchung, über dessen Eigenschaften und Aufstellung noch keine Veröffentlichung vorliegt. Das Gitter ist geteilt auf einem sphärischen Hohlspiegel aus Spiegelmetall mit einem Krümmungsradius von 307 cm; die rechteckige gefurchte Fläche besitzt eine Höhe von 40,5 mm und eine Breite von 85,0 mm. Die Teilung soll pro englischen Zoll 14438, pro mm also 568,43 Teilstriche enthalten, nach Angabe des Herstellers soll die Gesamtzahl der Furchen 52000 betragen.

Die Gitteraufstellung lehnt sich an die neuere Methode an, bei der Gitter und Kassette fest montiert sind, und deckt sich bis in manche Einzelheiten genau mit der des zweiten grossen Bonner Gitters, die Konen (L. 65) beschrieben hat. Der Spalt ist 25 mm lang, die beste Spaltbreite ist 0,02 mm.

Die Kassette, deren Mittelpunkt in die optische Achse des Gitters fällt, ist so dimensioniert, dass eine Spektralaufnahme eine Länge von 48,5 cm und eine Breite von 2,8 cm besitzt. Als Aufnahmematerial verwandte ich Rollfilmbänder von 4,5 oder 6 cm Breite; am besten erschienen mir Agfa-Films, da sie bei grösster Lichtempfindlichkeit die schärfsten Kontraste zeigen.

Die Justierung der Gitteraufstellung ist eine umständliche und zeitraubende Arbeit; es erhellt dies schon daraus, dass von meinen 112 Gitteraufnahmen nur 36 das Al-Spektrum enthalten, während fast alle übrigen Justieraufnahmen sind; beim Prismenspektrographen dagegen machen die Justieraufnahmen nicht einmal einen Zehntel aller Aufnahmen aus.

Bei der Dispersion dieses Gitters entfallen auf einen mm Breite in I. Gitterordnung 5,52 AE, in höherer Ordnung entsprechend weniger. Die notwendige Expositionsdauer ist beim Gitter etwa 60 mal so gross wie beim Prismenspektrographen; sie beträgt für eine Aufnahme des Al-Bogens 20 bis 80 Minuten.

Auf einigen der ersten langdauernden Aufnahmen machte ich die Beobachtung, dass die Eisenlinien im Al-Spektrum nicht genau mit denen des nachher exponierten Eisenspektrums koinzidierten. Als Ursache musste die Temperaturzunahme im Gitterzimmer während der Exposition angesehen werden; so wäre es sehr wohl denkbar, dass durch Temperaturänderungen einerseits der Abstand der Gitterfurchen und die Krümmung des Konkavgitterspiegels sich ändern, andrerseits auch die aus Stein, Zement und Gusseisen konstruierte Gitteraufstellung Dehnungen erleidet.

Ein spezieller Kontrollversuch mit möglichst extremen Temperaturen ergab bei einer Temperaturänderung von $3{,}2^0$ eine Verschiebung auf dem Film von 0,13 bis 0,15 mm, was in I. Ordnung 0,7 bis 0,8 AE entspricht. Auf Grund der Versuchsanordnung möchte ich diesem quantitativen Ergebnis keine grosse Bedeutung beimessen; doch zeigt der Versuch deutlich die Grösse des Temperatureinflusses. Es wurde deshalb hinfort die Temperatur beim Gitter und bei der Kassette während der Exposition kontrolliert.

Um den Einfluss der Erwärmung, die vom Lichtbogen und von den im Gitterzimmer montierten Regulierwiderständen herrührte, nicht zu einem einseitigen, systematischen Fehler führen zu lassen, verwandelte ich bei den wichtigern Aufnahmen das zeitliche Nacheinander der Al- und der Eisenaufnahme in ein gleichzeitiges Nebeneinander.

Zu diesem Zwecke exponierte ich den Al- und den Eisenbogen gleichzeitig von zwei verschiedenen Lichtquellen aus. Der Al-Bogen brannte im Druckkessel, der in der üblichen Weise in der Verlängerung der Gitter und Spalt verbindenden Geraden justiert war. Der Eisenbogen dagegen brannte in der Duboscq-Lampe, die seitlich so aufgestellt war, dass der aus ihr austretende Lichtstrahl den vom Al-Bogen herkommenden Strahl ungefähr senkrecht kreuzte. An der Kreuzungsstelle wurde das vom Eisenbogen stammende Licht durch einen an der Vorderseite gut polierten Metallspiegel aus Spiegelmetallegierung, für Aufnahmen im Sichtbaren durch eine Glasscheibe, in der genauen Richtung gegen das Gitter auf den Spalt geworfen.

Die Justierung der beiden Lichtquellen ist eine mühsame und umständliche Arbeit, da jedes der beiden Spektren möglichst scharf und gleichmässig sein muss. Dabei muss das eine auf die obere, das andere auf die untere Hälfte des Films fallen; bei guter Justierung werden sie sich dann genügend überdecken.

3. Die Ausmessung der Spektren.

Von meinen 400 Aufnahmen des Al-Spektrums wurden 18 Gitter- und 23 Spektrographaufnahmen ganz oder teilweise ausgemessen mittels eines grossen Messmikroskops, das nach den Angaben Hagenbachs von Otto Toepfer & Sohn in Potsdam gebaut wurde. Mittels der Mikrometerschraube von 0,5 mm Ganghöhe, mit der eine Umdrehungszähltrommel zwangsläufig verbunden ist, kann man im Prinzip noch Abstände von 0,0005 mm messen; praktisch ist jedoch für die Ausmessung von Spektrallinien als Messgrenze etwa 0,002 mm anzusetzen, was in I. Gitterordnung etwa 0,01 AE, in II. 0,005 AE entspricht.

Als Normale zur Ausmessung wurden einerseits im Al-Bogen selbst auftretende, genau bekannte Linien benützt (nämlich die scharfen Linien und einige deutliche Bandenkanten des Al nach den Messungen von Grünter (L. 36), ferner die Verunreinigungen des Al, worunter vor allem die Eisenlinien), andrerseits speziell über die Al-Aufnahmen geworfene Vergleichsspektren. Als Normale wurden nur Wellenlängen in internationalen AE verwendet, wie überhaupt in der ganzen Arbeit nur solche Wellenlängen vorkommen; ausser denen von Grünter wurden sie der Sammeltabelle von Kayser (L. 58, S. 893—1056) entnommen.

Die Interpolation der unbekannten Linien wurde bei den Gitteraufnahmen stets linear und zwar rechnerisch mit einer Rechenmaschine „Tim" ausgeführt. Dabei wurde das Verhältnis „Wellenlänge zu linearem Abstand" nicht ein für allemal bestimmt, sondern zwischen je zwei Normalen, für jede Ausmessung und auf jedem Film; dadurch wurde berücksichtigt, dass die Gitterspektren nicht über eine ganze Aufnahme streng normal sind, ferner dass die Gitterkonstante und damit auch die Dispersion wegen der Temperaturänderungen zwischen den verschiedenen Aufnahmen, und die Ausdehnung des Films infolge der Temperaturänderungen zwischen den einzelnen Ausmessungen nicht streng konstant sind.

In gleicher Weise wurde auch beim grössten Teil der Prismenspektrographaufnahmen die Interpolation linear durchgeführt, teils graphisch, teils rechnerisch, was bei dem geringen Abstande der Normalen vollkommen genügte. Einzig bei einigen Aufnahmen, die ursprünglich nicht zur Ausmessung bestimmt und arm an Normallinien waren, wie vor allem bei der für diese Untersuchung sehr wichtigen, vollkommen eisenfreien Aufnahme der Al-Hydridbanden, wurde eine sorgfältigere Interpolation not-

wendig, die auf der Annahme eines quadratischen Verlaufes der Dispersion basierte[1]).

Teils bei der Ausmessung, teils in besonderen Schätzungsreihen wurde die Intensität der Spektrallinien okular unter der Lupe bestimmt. Die Schätzungsskala wurde so definiert, dass mit 1 die schwachen, mit 10 die stärksten in Spektren beobachteten Intensitäten bezeichnet wurden; Intensitätswerte unter 1 kennzeichnen Linien, die nur auf einzelnen Aufnahmen schwach erkennbar sind. Die Dezimalen in den Wellenlängentabellen sind das Resultat der Mittelbildung; ihre absoluten Werte können nicht verbürgt werden, sondern lediglich ihre relativen Unterschiede.

II. Kapitel: Allgemeine Angaben über das Beobachtungsmaterial.

1. Übersicht über meine Spektralaufnahmen.

Eine statistische Zusammenstellung meiner Al-Aufnahmen ergibt folgende Zahlen:

Aufnahmen	Al-Bogen	Al-Funke	Al Total
mit Gitter	25	11	36
mit Quarzspektrograph (ultraviolettes Gebiet)	10	183	193
mit Glasspektrograph (sichtbares Gebiet) . .	153	18	171
Total . . .	188	212	400

Zu diesen zufälligerweise gerade 400 Al-Aufnahmen kommen noch 151 weitere Aufnahmen anderer Lichtquellen (darunter 118 Eisenaufnahmen), teils als Vergleichsspektren, teils als Justieraufnahmen. Als wichtig erwiesen sich für meine Untersuchung hauptsächlich die Änderungen des Druckes; die Al-Bogenaufnahmen verteilen sich folgendermassen auf die verschiedenen Druckbereiche:

Druck	mit Gitter	mit Spektrograph	Total
Normal: ca. 74 cm Hg	7	47	54
30—60 „ „	—	17	17
10—20 „ „	9	32	41
< 5 „ „	7	51	58
3—13 Atmosphären	2	16	18

[1]) Über die genaue Beschreibung der benützten Methode zur quadratischen Interpolation vgl. das Original der Dissertation.

Mehr als die Hälfte aller Al-Bogenaufnahmen wurden demnach bei Drucken unterhalb 20 cm Hg angestellt. Bei 8 Aufnahmen wurde statt Luft Stickstoff, Kohlendioxyd oder Leuchtgas in nicht besonders gereinigtem Zustande verwendet. Das Al-Funkenspektrum wurde dreimal bei erhöhtem Druck aufgenommen, dagegen nie bei erniedrigtem Druck oder in andern Atmosphären.

2. Die Verunreinigungen im Aluminiumbogen.

Bekanntlich enthält das von der Technik in grossem Massstabe dargestellte Al stets Verunreinigungen, die teils von den Ausgangsmaterialien, teils von den Darstellungsmethoden herrühren[1]). Auch bei spektroskopischen Arbeiten macht man die Beobachtung, dass das Al-Spektrum viel mehr Linien enthält, als dem Al selbst angehören. Eine Zusammenfassung[2]) meiner Beobachtungen über die spektroskopisch nachweisbaren Verunreinigungen im Al zeigt, dass für die Elemente Fe, Mn, Si, Mg, Ga, V, C und H der Nachweis einwandfrei ist, insofern als alle Hauptlinien der betreffenden Elemente im Al auftreten. Weniger günstig ist der Nachweis von Cu, Ca, Zn, Sn, Ti, Ni und Pb, da einige Hauptlinien vorhanden sind, während andere fehlen. Gegenüber Grünter (L. 36) und Exner und Haschek (L. 27), die 7 resp. 9 fremde Elemente im Al-Spektrum gefunden haben, konnte ich deren 15 nachweisen; davon sind neu Zn, Ni, V, C und H[3]). Bemerkenswert ist die Beobachtung, dass die Intensitätsverhältnisse zwischen den verschiedenen Linien eines Elements unter Umständen ganz anders sein können, wenn es als Verunreinigung auftritt, als wenn es allein im Bogen verdampft.

[1]) Nach Krause (L. 74, S. 136) sind die beiden wichtigsten Fe und Si, die im Betrage von 0,5 bis 2 Prozent auftreten, daneben in kleinen Mengen Cu, C und N.

[2]) Für Einzelheiten vgl. das Original der Dissertation.

[3]) C und H sind dem Chemiker als Beimengungen des Al bereits bekannt, sie wurden nur von den Spektroskopikern noch nicht beobachtet.

Zweiter Teil:

Beobachtungen über die Bandenspektren des Aluminiums und ihre Gesetzmässigkeiten.

I. Kapitel: Die Banden des Aluminiums.

1. Übersicht über die früheren Beobachtungen[1]).

Den ersten Hinweis auf die Banden des Al-Spektrums enthält eine Arbeit von THALÉN (L. 103) aus dem Jahre 1866; in den nächsten Jahren folgten Untersuchungen darüber von WÜLLNER[2]) (L. 107, 108), LOCKYER[2]) (L. 83, 84), LECOQ DE BOISBAUDRAN (L. 79, 80), ANGSTRÖM und THALÉN (L. 1), DEWAR (L. 24), SPOTTISWOODE (L. 102), CIAMICIAN (L. 15, S. 436 f.). Die ersten guten Abbildungen der Banden bieten LECOQ (L. 80) nach Zeichnung, RAND CAPRON (L. 12) nach Photographie. Während in den genannten Arbeiten ausschliesslich die Bandenkanten untersucht wurden, gab HASSELBERG (L. 47) 1891 eine erste, sehr sorgfältige Ausmessung der Linien in den vier stärksten Gruppen, der er auch eine Zeichnung in grossem Masstab beifügte. Seiner Arbeit gab er eine Zusammenstellung der frühern Kantenmessungen von THALÉN, LECOQ und LOCKYER bei, die auch schon WATTS in seinem „Index of spectra" (L. 106, S. 162) abgedruckt hatte. Zu nennen sind ferner die Untersuchungen über Funkenspektra von MC CLEAN[3]) (L. 16) und von DEMARÇAY (L. 18, S. 14) und die über das Al-Spektrum in der Flamme und im Knallgasgebläse von HARTLEY und RAMAGE (L. 44, 45, 46).

Alle ältern Erforscher der Al-Banden haben sich die Frage nach dem Träger dieses Spektrums vorgelegt, jedoch durchaus nicht in gleichem Sinne beantwortet. So machen die einen (WÜLLNER, LECOQ, CIAMICIAN) den Metalldampf des Al selbst

---

[1]) Eine vollständige Zusammenstellung aller bis zum Jahre 1909 erschienenen Untersuchungen über das Al-Spektrum und seine Banden enthält Band 5 von KAYSERS „Handbuch der Spectroscopie" (L. 57, S. 94—105); in dem nach Abschluss der vorliegenden Untersuchung erschienenen Ergänzungsband 7 des Handbuchs (L. 59) ist auch die neuere Literatur zusammengetragen. In der vorliegenden Übersicht soll möglichste Vollständigkeit in der Nennung aller auf die Al-Banden bezüglichen, bis gegen Ende 1924 erschienenen Arbeiten (rund 50) angestrebt werden; für Einzelheiten sei auf die viel ausführlichere Originalfassung der Dissertation hingewiesen, wo über alle angeführten Arbeiten kurz referiert wird.

[2]) Die Zeichnungen von WÜLLNER (L. 108) und von LOCKYER (L. 84) sind infolge einiger grober Unrichtigkeiten unbrauchbar.

[3]) Entgegen KAYSERS (L. 57, S. 105, Anm.) Vermutung kann nur 5205 eine Al-Bandenkante sein, während die übrigen drei von ihm genannten Stellen unscharfe Titanlinien sind.

für die Banden verantwortlich, die andern (Angström, Thalén, Lockyer, Dewar, Spottiswoode, Hasselberg) schreiben sie dem Al-Oxyd[1]) zu, das sich im Lichtbogen und Funken durch Oxydation der dampfförmigen Al-Partikelchen bildet; Hartley schreibt die Banden zuerst (L. 44) dem Oxyd, später (L. 46, 45) dem Metall zu. Um die Jahrhundertwende suchten dann mehrere Forscher das Problem durch spezielle Untersuchungen zu lösen, ohne jedoch zu eindeutigen Resultaten zu gelangen; so sehen Arons (L. 2) und Hemsalech (L. 48, 49) das Al selbst als Träger an, Berndt (L. 8) in einer allerdings nicht ganz einwandfreien Arbeit das Oxyd.

Auch von den spätern Untersuchungen äussern sich die meisten zur Frage nach dem Träger der Banden, nur wenige jedoch auf Grund eigener Argumente; so sprechen Barnes (L. 5) und de Gramont (L. 35) für das Metall, Morse (L. 92, S. 175 f.) mit einer ziemlich gesuchten Erklärung für das Oxyd. Glaser (L. 34, S. 79) schlägt in Anlehnung an die Stark'sche Vorstellung der an der Bandenemission beteiligten „Valenzelektronen" vor, die Entscheidung zwischen „Metall-" und „Verbindungsspektrum" durch die Einführung der Bezeichnung „Valenzspektrum" zu umgehen. Kayser vertritt in seinem ältern Lehrbuch (L. 55, S. 232) die Oxydhypothese, in seinem grossen Handbuch (L. 57, S. 104) dagegen die Ansicht, dass es Metallbanden sind; dabei diskutiert er aber auch die Schwierigkeiten einer endgültigen Entscheidung. Wenn auch heute immer allgemeiner das Al selbst als Träger der Banden angesehen wird, so kann doch das Problem noch nicht als restlos gelöst angesehen werden.

Ausser den bereits genannten Ausmessungen der Al-Banden, von denen vor allem die von Hasselberg (L. 47) wertvoll ist, sind noch folgende anzuführen: Lauwartz (L. 78, Kanten der vier stärksten Gruppen und Linienstruktur in einzelnen Partien), Grünter (L. 36, Präzisionsausmessung der 22 stärksten Kanten in internationalen AE), Exner und Haschek (L. 27, Bd. 2, S. 8; Bd. 3, S. 11, 21 Kanten), de Gramont (L. 35, 8 Kanten einer neuen, sechsten Gruppe gegen Ultraviolett), Glaser (L. 34, 13 Kanten mit sehr geringer Messgenauigkeit), Meissner (L. 87, S. 726, Banden im Rot, ohne genauere Angaben). Gute Abbildungen enthalten die Spektralatlanten von Hagenbach und Konen (L. 42, Taf. X, Nr. 91) und von Eder und Valenta (L. 25, Taf. XVIII, Nr. 7; Taf. XXVI, Nr. 4). Kaysers Hand-

[1]) Das wichtigste Al-Oxyd ist die Tonerde (Al_2O_3).

buch (L. 57, S. 103—105) gibt einen Überblick[1]) über die Untersuchungen der Al-Banden bis 1909; es reproduziert die Messungen verschiedener Autoren und gibt in der Übersichtstabelle der Bandenspektra (L. 58, S. 1034—1054) die gemessenen Kanten in Mittelwerten. Auch Konen (L. 66, S. 244) gibt in seinem ausgezeichneten Werke über die Gesetzmässigkeiten der Spektren eine Charakterisierung der Al-Banden[2]). Eine Sichtung des gesamten bisher vorliegenden Beobachtungsmaterials führt zu dem Ergebnis, dass 26 Bandenkanten in zuverlässigen, wenn auch nicht ganz einheitlichen Messungen festgelegt sind; dazu kommen 10 weitere, nur angenähert bestimmte Kanten. Diese 36 Bandenkanten ordnen sich 6 Gruppen von ganz ungleicher Kantenzahl ein.

Zu keinen besonders überraschenden Ergebnissen hinsichtlich der Al-Banden führen die Untersuchungen über Al-Bogen und -Funken in Flüssigkeiten; es sind dies die Arbeiten von Konen (L. 64, S. 779 f.), von Bolton (L. 11), Kielhauser (L. 61), Finger (L. 28), L. und E. Bloch (L. 10), Procopiu (L. 98). Morse (L. 92) macht eingehende Feststellungen in einer Untersuchung über die Spektren des im Wehneltunterbrecher auftretenden hellen Lichtes[3]).

Zu bemerkenswerten und übereinstimmenden Ergebnissen über den Sitz der Bandenemission gelangen die Untersuchungen von Oellers (L. 95), Procopiu (L. 99), Hertenstein (L. 50, S. 42), Oldenberg (L. 96), Kramsztyk (L. 68), Hörnle (L. 53, S. 312, 318) und Glaser (L. 34, S. 80); sie finden durchwegs, dass die Al-Banden in den äussern Partien des Bogens und in der Aureole des Bogens und des Funkens entstehen. Ihren Ergebnissen schliesst sich die Untersuchung von Ramsauer und Wolf (L. 100, S. 390) über die Nachleuchtdauer der Spektrallinien gut an. Crew und Spence (L. 17) behandeln die Zuordnung

---

[1]) Bei der Beschreibung des Bandenspektrums ist Kayser ein kleines Versehen unterlaufen, indem innerhalb jeder Gruppe die Kanten nach Rot nicht weiter auseinander, wie er angibt, sondern näher zusammenrücken; leider ist dieser Fehler auch im neuen Ergänzungsband 7 des Handbuchs (L. 59) nicht berichtigt.

[2]) Leider übernimmt Konen von Kayser die in Anm. 1 angeführte unrichtige Angabe über die Kantenabstände, und ausserdem passiert ihm das bedauerliche Versehen, dass er die beiden, in Auftreten und Bau ganz voneinander unabhängigen Bandensysteme des Al und des Al-Hydrids in einen einzigen Gedankengang zusammenfasst.

[3]) Morse gibt sowohl für das Bogen-, wie für das Wehneltspektrum Tabellen der Bandenkanten, die absolut wertlos sind; eine Prüfung der ganz unregelmässig und viel zu dicht bei einander liegenden Kantenwerte hat ergeben, dass Morse dabei alle möglichen Verunreinigungslinien (Fe, Mn, Cu, Ni, Ti, V, H) und ausserdem Kanten gemessen hat, die von der elektrolytischen Lösung herrühren (S, Sn).

der verschiedenen spektralen Emissionen zu den Phasen des den Lichtbogen speisenden Wechselstroms und machen mehrere Feststellungen hinsichtlich der Al-Banden.

2. Ergebnisse der eigenen Beobachtungen und Messungen.

a) Entstehungsbedingungen und Ursprung der Aluminiumbanden.

Die gewöhnlichen Al-Banden treten unter allen Erregungsbedingungen auf und sind somit für das Al-Spektrum charakteristisch. Sie erstrecken sich vom Violett bis ins Gelbgrün, liegen also ganz im sichtbaren Teile des Spektrums. Die Banden[1]) sind gegen Rot abschattiert und gehen aus von Kanten, die bei geringer Dispersion alle scharf erscheinen, sich jedoch bei stärkerer Auflösung teilweise als scharf und teilweise als unscharf erweisen. Eine Anzahl solcher Kanten treten jeweilen zu (insgesamt 8) Gruppen[2]) zusammen, innerhalb deren die Abstände aufeinanderfolgender Kanten von Violett gegen Rot regelmässig abnehmen.

Wenn die Al-Banden im Prinzip auch bei jeder Erregungsart auftreten, ist ihre Intensität durchaus nicht immer gleich. Bei ungünstigen Bedingungen macht sich ein Rückgang der Banden in doppelter Hinsicht bemerkbar: von den Bandengruppen bleiben nur noch die stärksten in der Mitte übrig, und auch in diesen geht die Zahl der Kanten zurück.

Am schönsten kommen die Banden im Lichtbogen zur Geltung; bei Normaldruck und 4—5 Ampere zeigt das Spektrum ein Bild, das ungefähr unsern bisherigen Kenntnissen von diesen Banden entspricht (Gruppen III bis VII); bei langer Exposition und grosser Stromstärke treten noch Kanten der Gruppen II und VIII hervor. Günstiger als Atmosphärendruck ist für das Auftreten der Al-Banden verminderter Druck; am grössten ist die Zahl der sichtbaren Kanten bei einem Druck von 10 bis 30 cm Hg, wo schon bei mässiger Exposition und geringer Stromstärke alle 8 Gruppen auftreten. Bei Erniedrigung des Druckes auf weniger als 5 cm Hg nimmt die Intensität der Banden, besonders in den äussern Gruppen, sichtlich ab.

---

[1]) Vgl. Taf. I, Fig. 1 und 2.

[2]) Um die verschiedenen Gruppen kurz und eindeutig zu bezeichnen, habe ich ihnen römische Ziffern beigelegt, deren Bedeutung aus Tab. I, S. 52 f., zu ersehen ist. Wie man dort sieht, greifen die letzten Kanten der ersten drei Gruppen in den Anfang der folgenden Gruppen hinüber, was für die Al-Banden in der vorliegenden Untersuchung zum erstenmal nachgewiesen wird.

Bei höherem als Atmosphärendruck wächst die Intensität des ganzen Spektrums und damit auch der Banden; wegen der Zunahme des kontinuierlichen Grundes gewinnt man dabei jedoch nicht viel. Eine Untersuchung der Al-Banden ist deshalb am besten bei vermindertem Druck durchzuführen; gerade Atmosphärendruck ist dem Auftreten dieses Bandensystems in seiner ganzen Ausdehnung nicht günstig.

Zur Ermittlung des Sitzes der Al-Banden im Lichtbogen wurden eine Anzahl Aufnahmeserien angestellt; dabei ergab sich, dass sie in allen Partien des Bogens sichtbar sind, in der Bogenmitte und in der Aureole jedoch bedeutend intensiver als in der Nähe der Elektroden, was sich mit den Beobachtungen anderer Autoren (vgl. o. S. 47) vollkommen deckt. Ferner sind schon bei geringster Stromstärke, wo der Bogen überhaupt brennt, die stärkern Banden sichtbar; mit steigender Stromstärke wächst jedoch ihre Zahl und ihre Intensität bedeutend.

Aus diesen verschiedenen Beobachtungen können wir folgende zwei Schlüsse auf die elektrischen Eigenschaften des Trägers der Al-Banden ziehen: Da Bogenmitte und Aureole die Partien schwächster elektrischer Erregung im Bogen sind, und da die Banden zudem schon bei schwacher Stromstärke erscheinen, so muss ihr Träger ein Molekül sein, das schon bei geringer Erregung zur Emission angeregt wird. Da aber andrerseits die Banden, wenn auch etwas schwächer, auch an den Stellen stärkeren Potentialgefälles auftreten, da sie zudem bei grosser Stromstärke und in dem starken Potentialgefälle eines ganz kurzen Bogens nicht verschwinden, so muss das Molekül, das sie emittiert, sehr stabil sein und sich nur schwer dissoziieren lassen.

Im elektrischen Funken zwischen Al-Elektroden treten die Banden viel schwächer auf als im Lichtbogen. Dabei sind die einzelnen Bandenlinien viel weniger scharf; so ist meist nur die stärkste Gruppe V in Linien aufgelöst, während in den übrigen Gruppen nur wenige Kanten schwach sichtbar sind, von denen ein kontinuierlicher Grund auszugehen scheint. Etwas stärker werden die Banden bei erhöhtem Druck sowie bei Einschalten einer Selbstinduktion. Jedoch kann man sie im Funken, wo sie wieder ihre grösste Intensität in der Aureole haben, nie in derselben Ausdehnung beobachten wie im Bogen bei vermindertem Druck.

Von der Prüfung der jahrzehntealten und noch immer ungelösten Frage nach der chemischen Beschaffenheit des Trägers der Al-Banden wurde in dieser Arbeit abgesehen. Auch die gelegentlichen Aufnahmen des Bogens in Stickstoff, Kohlendioxyd oder Leuchtgas haben zu keinen eindeutigen Ergebnissen geführt.

Es scheint mir überhaupt, dass die bis jetzt ausschliesslich geübte Methode, zur Entscheidung der Frage, ob die Al-Banden vom Al oder von seinem Oxyd emittiert werden, den Bogen oder den Funken des Al in verschiedenen Gasen zu untersuchen, niemals zu einem eindeutigen und unanzweifelbaren Resultate führen kann. Einmal dürfte es schwierig sein, chemisch reine Gase in grössern Mengen zur Untersuchung zu verwenden; und sollte man sie wirklich rein in die Apparate hineinbringen, so hätte man doch keine Gewähr dafür, dass nicht vom Rost des gusseisernen Kessels oder von den gasadsorbierenden Wänden und den Dichtungen der Glasapparatur Sauerstoff in spektroskopisch hinreichender Menge zur Lichtquelle gelangt. Und auch bei einwandfreiem Nachweis, dass die Anwesenheit von Sauerstoff Bedingung für das Auftreten der Banden sei, wäre damit noch keineswegs gesagt, dass es sich dabei um eine chemische Verbindung des Sauerstoffs mit dem Al handeln müsse; es liesse sich im Gegenteil auch denken, dass diese notwendige Funktion der Atmosphäre rein physikalischer Natur wäre, etwa in dem Sinne, dass der Entladungsvorgang und damit auch die Emission des Lichtes je nach dem Verhalten der verschiedenen Gase hinsichtlich thermischer und elektrischer Leitfähigkeit, Potentialgefälle und Ionisierungsspannung einen ganz verschiedenartigen Verlauf nehmen könnte. Schliesslich können auch schon geringe Variationen in den Entladungsbedingungen nachgewiesenermassen eine viel stärkere Veränderung im Auftreten und in der Intensität der Banden hervorrufen als ein Wechsel der Atmosphäre.

Diese Argumente lassen es als aussichtslos erscheinen, auf dem Wege solcher rein qualitativer Experimente die Frage nach dem Träger der Al-Banden zu entscheiden. Viel eher scheint mir der Zeitpunkt nicht mehr sehr fern zu sein, wo uns die eben im Aufschwung begriffene Theorie des Molekülbaues in den Stand setzt, aus der Struktur der Al-Banden Schlüsse auf das Trägheitsmoment und die Masse und daraus dann vielleicht auch auf Dimensionen und Bau des diese Banden emittierenden Moleküls zu ziehen. Hieraus wird sich dann möglicherweise ersehen lassen, ob dieses Molekül ein Element oder eine Verbindung ist.

b) Ausmessung der Aluminiumbandenkanten.

Tab. I enthält alle von mir gemessenen Kanten[1]) der Al-Banden in den mir am zuverlässigsten erscheinenden Mittelwerten; hinsichtlich ihrer Genauigkeit sind einige Angaben notwendig.

[1]) Mit der Ausmessung der Einzellinien dieses Bandensystems und ihrer Feinstruktur habe ich mich nicht befasst.

Im Laufe meiner Untersuchung hat sich nämlich gezeigt, dass die Ausmessung mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist, die im Bau dieser Banden begründet liegen; vor allem hat es sich gezeigt, dass bei verschiedener Dispersion der Aufnahmeapparate einzelne Kanten nicht nur ein ungleiches Aussehen besitzen, sondern auch an verschiedenen Stellen zu liegen scheinen. Deshalb führte der Versuch, die wegen geringer Dispersion ungenügenden Prismenspektrographaufnahmen durch Gitteraufnahmen I. und II. Ordnung zu ergänzen, zu einem Misserfolg. Praktisch handelt es sich dann eben darum, die verschiedenen Messungsergebnisse — teilweise mit etwas gefühlsmässiger Beurteilung — möglichst günstig zu kombinieren[1]).

Die Wellenlängen der Tab. I sind Mittelwerte einer ganz ungleichen Zahl von Messungen. Insgesamt wurden den Ausmessungen 15 Aufnahmen zugrunde gelegt und teils in der kurz-, teils in der langwelligen Partie 2 bis 4 mal ausgemessen. So wurde die bisher nur ungenügend bekannte Gruppe II 20 mal gemessen, andere, schwache Partien dagegen nur 2 bis 4 mal, die meisten Kanten jedoch 8 bis 12 mal[2]).

Die sehr ungleiche Genauigkeit der Wellenlängen habe ich in Kolonne 4 der Tab. I durch Buchstaben charakterisiert, die den ungefähren Betrag des mittleren Fehlers auf Grund folgender Skala angeben[3]).

Bezeichnung	mittlerer Fehler
a	nach Messung Grünter
b	m. F. zwischen 0,01 und 0,03 AE
c	„ „ „ 0,03 „ 0,06 „
d	„ „ „ 0,06 „ 0,10 „
e	„ „ „ 0,1 „ 0,2 „
f	„ „ „ 0,2 „ 0,5 „
g	„ „ „ 0,5 „ 1,0 „
h	„ „ > 1,0 AE

[1]) Eingehendere Angaben über die Schwierigkeiten der Ausmessung enthält die Originalfassung der Arbeit.

[2]) In Tab. I sind alle erstmals von mir gemessenen Kanten mit „n" als neu bezeichnet; ferner ist angegeben, wo die Messung einer Kante durch Koinzidenz mit einer Verunreinigungslinie erschwert ist.

[3]) In der Hauptsache wurden diese mittlern Fehler mit Hilfe der Fehlerquadrate bestimmt und geben deshalb nur an, wie gut die Übereinstimmung innerhalb meines Materials ist; prinzipielle Fehler oder mangelhafte Normalen kommen deshalb darin nicht zum Ausdruck. Im Gegenteil lassen verschiedene Gründe vermuten, dass die Wellenlänge mancher unscharfer Kanten um 1 bis 2 Zehntel AE weniger sicher ist, als der danebenstehende, charakterisierende Buchstabe angibt.

Tab. I. Ausmessung der Al-Bandenkanten.

Gruppe	Intensität	Wellenlänge	mittl. Fehler	Bemerkungen
Gruppe I	0,1	4158,6	d	n, koinz. m. Cy-B. und Fe
	0,3	4181,0	d	n, koinz. m. Cy-B.
	0,5	4202,4	d	n, koinz. m. Fe
	1,0	4222,6	d	n, koinz. m. Fe
	1,5	4242,7	e	n, koinz. m. Fe
	2,0	4261,4	d	n
	1,5	4279,5	e	n
	1,2	4296,2	d	n, koinz. m. V
	1,0	4310,8	e	n
Gruppe II	1,0	4307,92	d	n, koinz. m. Fe
	2,0	4330,50	c	
	3,0	4352,64	b	koinz. m. Fe
	3,7	4373,69	b	
	3,5	4393,80	b	
	3,0	4412,57	b	
	2,5	4430,31	b	
	2,0	4446,86	b	
	1,6	4461,49	b	vorgetäuscht d.Fe u. Mn
	1,3	4476,04	c	n, vorgetäuscht d. Fe
	1,0	4490,65	c	n
	0,5	4502,60	d	n
	0,1	4513,56	d	n
Gruppe III	4,0	4470,54	a	
	5,0	4494,04	a	
	4,6	4516,40	a	
	4,0	4537,58	a	
	3,5	4557,61	a	
	3,0	4576,32	a	
	2,2	4593,84	a	
	1,7	4610,02	c	n
	1,2	4625,66	c	n, diffus
	1,0	4640,51	c	n, diffus
	0,5	4654,6	e	n, diffus
	0,3	4667,8	g	n, diffus
	0,1	4680,3	g	n, diffus
Gruppe IV	6,0	4648,23	a	
	5,0	4672,02	a	
	4,0	4694,62	a	
	3,0	4715,54	a	
	2,3	4735,82	a	koinz. m. Fe
	1,6	4753,96	c	koinz. m. Mn
	1,2	4771,50	c	n
	0,8	4788,2	e	n, diffus
	0,5	4800,9	h	n, diffus
Gruppe V	9,0	4842,27	a	
	4,0	4866,37	a	
	1,5	4888,44	c	
	0,2	4909,6	f	n, sehr unbestimmt

Tab. I. Ausmessung der Al-Bandenkanten (Schluss).

Gruppe	Intensität	Wellenlänge	mittl. Fehler	Bemerkungen
Gruppe VI	7,0	5079,36	a	
	6,0	5102,13	a	
	5,0	5123,33	a	
	4,0	5142,89	a	
	3,0	5160,98	c	
	2,3	5177,30	c	
	1,7	5191,8	d	
	1,0	5204,7	d	n
Gruppe VII	2,5	5337,05	b	
	4,5	5357,72	a	
	5,5	5376,83	a	
	5,3	5394,14	a	
	4,6	5409,54	a	
	3,2	5422,80	c	n
	1,0	5434,17	d	n
Gruppe VIII	1,0	5615,7	e	n, koinz. m. Fe
	1,5	5635,0	e	n
	2,0	5651,6	e	n
	2,5	5666,2	e	n
	1,5	5677,7	f	n
	0,5	5687,6	g	n
	0,3	5699,1	g	n, diffus, koinz. m. V u. N-B.
	0,1	5707,5	g	n, diffus

Für die bereits von Grünter (L. 36) in internationalen AE gemessenen 22 Kanten habe ich seine Werte in meine Tabelle aufgenommen, da ich annehme, dass sie jedenfalls mindestens so genau sind wie meine Messungen. Einige Stichproben nach Abschluss meiner Messungen haben mir dann allerdings gezeigt, dass, wenn dort auch die Tausendstel AE angegeben sind, sicher die Hundertstel, stellenweise sogar die Zehntel nicht sicher verbürgt sind. Es scheint mir überhaupt, dass die Al-Kanten infolge ihrer speziellen Struktur nicht mit beliebiger Genauigkeit gemessen werden können.

Die letzten Kanten jeder Gruppe sind sehr schwach und unscharf, ebenso die ganzen Gruppen I und VIII. Bei Koinzidenz einer Kante mit einer Linie ist die Messung der Kante schwierig oder unmöglich, da man im Messmikroskop viel leichter die Linie sieht. Um nun die Lage dieser Kanten, die sich der direkten Messung entziehen, zu bestimmen, nehme ich an, dass das dritte Deslandres'sche Gesetz, das, wie ich in einem spätern Kapitel

zeigen werde, für die gut messbaren Kanten in guter Annäherung erfüllt ist, auch für die schlecht messbaren gilt, und bestimme daraus die Lage dieser Kanten durch Interpolation. Zu diesem Zwecke wurden in später genauer auszuführender Weise die einzelnen Kantengruppen auf Grund der zuverlässigen Kanten durch analytische Formeln dargestellt und daraus die unbekannten Werte bestimmt. Die interpolatorisch gefundenen Wellenlängen verdienen zweifellos den Vorzug vor den gemessenen; sie sind in Tab. II zusammengestellt. Erst nach dieser Methode konnte z. B. die genaue Lage der ersten Kante der Gruppe II durch Extrapolation bestimmt werden[1]).

Tab. II. Interpolierte Wellenlängen von Al-Bandenkanten.

Gruppe	statt gemessen	besser interpoliert	störendes Element
II	4307,92	4307,64	Fe
II	4461,49	4462,83	Fe und Mn
II	4476,04	4477,31	Fe
IV	4735,82	4735,67	Fe
IV	4753,96	4754,28	Mn
VIII	5699,1	5697,5	V und N-B.

Der quantitative Fortschritt meiner Messungen der Al-Bandenkanten gegenüber unsern bisherigen Kenntnissen geht daraus hervor, dass durch die vorliegende Untersuchung die Zahl der gemessenen Kanten gerade verdoppelt worden ist; gegenüber den 36 bis jetzt bekannten enthält Tab. I 71 Bandenkanten[2]). Dabei sind die Gruppen I und VIII mit insgesamt 17 Kanten hier zum ersten Male nachgewiesen und ausgemessen worden, auch die bisher nur ungenau bekannte Gruppe II wurde mit möglichster Sorgfalt ausgemessen.

[1]) Diese von mir erstmals nachgewiesene Kante ist von der sehr starken Fe-Linie 4307,92 verdeckt und deshalb nie sichtbar (vgl. Taf. I, Fig. 2). Trotzdem scheint mir ihre Existenz sichergestellt, da von dieser Linie aus ein kontinuierlicher Grund gegen Rot verläuft, und zudem nach dem auf S. 69 dargestellten Kantenschema an dieser Stelle eine Kante zu erwarten ist.

[2]) In der schon genannten Voranzeige (L. 43) dieser Untersuchung wurde die Zahl der Al-Bandenkanten sogar mit 80 angegeben; eine Nachprüfung hat jedoch ergeben, dass 9 davon nicht Al-Kanten sein können, sondern von Verunreinigungen herrühren.

c) Die Intensitätsverhältnisse der Aluminiumbanden.

Aus etwa 50 okularen Schätzungen der Intensitäten[1]) wurden die 20 zuverlässigsten zur Mittelbildung für Tabelle I und III benützt. Aus diesen Tabellen ersieht man, dass Gruppe V eine Sonderstellung einnimmt; obwohl sie die geringste Zahl von Kanten besitzt, weist sie doch die grössten Intensitäten, aber auch deren rapidesten Abfall auf. In ihr, wie in den beiden Nachbargruppen, ist die erste Kante weitaus am stärksten. Bei den kurzwelligern Gruppen dagegen verschiebt sich die Kante maximaler Intensität vom Anfang immer weiter gegen die Mitte der Gruppe. So ist in Gruppe III die zweite, in II die vierte und in I die sechste Kante am stärksten. Einem ziemlich regelmässigen Anstieg der Intensität vom Anfang der Gruppe bis zur Maximalkante folgt ein ähnlicher Abfall bis zu verschwindenden Intensitäten. Auch im langwelligen Gebiet verschiebt sich die stärkste Kante vom Anfang weg gegen die Mitte der Gruppe.

Neben dem praktischen Zweck der Intensitätsschätzungen, die Orientierung im Spektrum zu erleichtern, gewähren uns diese auch einige indirekte Aufschlüsse über die Vorgänge bei der Lichtemission. Auch ohne spezielle Annahmen über den Mechanismus der Lichtemission können wir die Intensitäten von Spektrallinien und Banden als ein relatives Mass für die Häufigkeit und die physikalische Wahrscheinlichkeit des Emissionsvorganges ansehen, dem die betrachtete Linie ihre Entstehung verdankt. So bieten uns die Intensitäten Angaben lediglich quantitativer, nicht qualitativer Art, können jedoch in Verbindung mit geeigneten Vorstellungen über den Emissionsvorgang vielleicht unsere Bilder vom Wesen der Lichtemission um Einzelzüge bereichern.

Aus diesem Grunde habe ich versucht, die Einzelheiten des Intensitätsverlaufs in eine prägnante, graphische oder analytische Form zu fassen und auf diesem Wege die darin steckende physikalische Gesetzmässigkeit herauszuschälen. Doch bin ich dabei zu keinen überzeugenden und aufschlussreichen Resultaten gelangt. Am besten scheint mir die in ihrer Einfachheit nächstliegende Darstellung, wo die ersten Kanten jeder Gruppe einander in einer Horizontalzeile zugeordnet werden[2]); ich gebe diese

[1]) Über die Intensitätsskala s. o. S. 43. Der Schätzung wurden die günstigsten Aufnahmebedingungen der Al-Banden zugrunde gelegt; die Intensität bei Normaldruck erhält man daraus angenähert durch Subtraktion eines halben bis eines ganzen Skalenteils.

[2]) Eine Anordnung der Intensitäten in dem unten S. 69 ff. zu entwickelnden Kantenschema, das die Gesetzmässigkeit in den Schwingungszahlen der Bandenkanten vorzüglich wiedergibt, lässt keinerlei Regelmässigkeit in der Intensitätsverteilung erkennen.

Darstellung in Tab. III wieder, wo die stärkste Kante jeder Gruppe durch Fettdruck hervorgehoben ist.

Tab. III. Intensitätsverlauf der Al-Bandenkanten.

Gruppe / Kante	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	0,1	1,0	4,0	**6,0**	**9,0**	**7,0**	2,5	1,0
2	0,3	2,0	**5,0**	5,0	4,0	6,0	4,5	1,5
3	0,5	3,0	4,6	4,0	1,5	5,0	**5,5**	2,0
4	1,0	**3,7**	4,0	3,0	0,2	4,0	5,3	**2,5**
5	1,5	3,5	3,5	2,3		3,0	4,6	1,5
6	**2,0**	3,0	3,0	1,6		2,3	3,2	0,5
7	1,5	2,5	2,2	1,2		1,7	1,0	0,3
8	1,2	2,0	1,7	0,8		1,0		0,1
9	1,0	1,6	1,2	0,5				
10		1,3	1,0					
11		1,0	0,5					
12		0,5	0,3					
13		0,1	0,1					

Nach dieser Darstellung bildet hinsichtlich der Verteilung der Intensitätsmaxima Gruppe V die Achse einer symmetrischen Gruppierung. In den Gruppen IV, V und VI liegt die stärkste Kante am Anfang, und auf beiden Seiten gegen die äussern Gruppen hin rückt die Kante maximaler Intensität vom Anfang der Gruppe weg gegen die Mitte hin mit einer durchschnittlichen Verschiebung von 1 bis 2 Kanten pro Gruppe.

Bei Verbesserung der Versuchsbedingungen kommt die Vermehrung der sichtbaren Bandenkanten stets der Endpartie der Gruppen zugute, während an ihrem Anfange auf keinen Fall neue Kanten hervorgerufen werden können. Es scheint demnach die ganze Anfangspartie jeder Bandengruppe, von der ersten bis zur jeweilen stärksten Kante, in bezug auf ihr Auftreten gewissermassen eine Einheit zu bilden, in dem Sinne, dass, sobald die stärkste Kante angeregt wird, gleichzeitig auch die vorherliegenden, wenn auch etwas schwächer, sichtbar werden. Bei den Endpartien der einzelnen Gruppen dagegen wird durch eine Verstärkung der Erregung auch die Zahl der sichtbaren Kanten bedeutend erhöht, so dass sich die Ausdehnung jeder Bandengruppe gegen Rot lediglich als Funktion der Erregung darstellt; bei genügend starker Anregung greifen sogar einzelne Kanten über den Anfang der folgenden Bandengruppe hinaus[1]).

[1]) Vgl. o. S. 48, Anm. 2, und S. 52, Tab. I.

Aus diesem Verhalten dürfen wir den Schluss ziehen, dass beim Al in molekulartheoretischer Hinsicht ein prinzipieller Unterschied zwischen Anfang und Ende der Bandengruppen bestehen muss. Ausgehend von der ersten Kante jeder Gruppe gegen Rot liegt eine grosse Zahl von Schwingungsmöglichkeiten vor, die alle zur Emission von Bandenkanten befähigt sind; infolgedessen ist die Zahl der in Erscheinung tretenden Kanten im wesentlichen lediglich eine Frage der Lichtintensität und damit der Erregung. Am Anfang jeder Gruppe dagegen kann man durch noch so starke Anregung keine neue Kante erzeugen. Die erste Kante jeder Gruppe stellt somit einen Grenzzustand dar, über den hinaus das die ganze Gruppe emittierende System nicht mehr stabil oder schwingungsfähig ist. Für die mittlern Gruppen ergibt sich daraus die Feststellung, dass hier der häufigste Schwingungszustand nicht einem Mittelwert, sondern einem Grenzwert entspricht.

3. Die Gesetzmässigkeiten der Aluminiumbanden.

a) Allgemeines über empirische Bandengesetze.

Das historische Fundament für die Bandenforschung[1]) bilden die um 1885 von Deslandres (L. 19, 20, 21) aufgedeckten Beziehungen, die gewöhnlich in die folgenden drei, nach Deslandres benannten Gesetze[2]) zusammengefasst werden:

I. Gesetz: Die Differenzen der Schwingungszahlen aufeinanderfolgender Linien bilden eine arithmetische Reihe.

II. Gesetz: Von einer Kante gehen mehrere Linienserien aus, die einander kongruent (identisch) sind.

III. Gesetz: Die sämtlichen Kanten eines Bandenspektrums bilden Serien, die durch arithmetische Reihen dargestellt werden; jede dieser Serien nimmt aus jeder Bandengruppe eine Kante auf, die Serien sind einander kongruent (identisch).

In den nachfolgenden Ausführungen werden verschiedene Bandenformeln benützt; da gelegentlich[3]) mit solchen ohne richtiges Verständnis für ihren Sinn operiert worden ist, will

---

[1]) Die wichtigsten Zusammenfassungen über die empirischen Bandengesetze sind folgende: Kayser (L. 56, S. 470—491), Baly (L. 4, S. 401—409), Konen (L. 66, S. 199—278), Kilchling (L. 62), Birge (L. 9), Fortrat (L. 29).

[2]) In seinem Aufsatz über Bandenspektra bezeichnet Fortrat (L. 29) drei wesentlich andere Beziehungen als Deslandres'sche Gesetze.

[3]) Vgl. u. S. 88 die Ausführungen über Howsons Untersuchung der Gesetzmässigkeiten in den Al-Hydridbanden.

ich hier kurz ihre algebraischen und geometrischen Eigenschaften erörtern. In den Bandenformeln wird in der Regel mit ν die Schwingungs- oder, korrekter ausgedrückt, die Wellenzahl bezeichnet, d. h. die Zahl der Schwingungen pro cm; sie ist gegeben durch die Definition $\nu = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^8\ \mathrm{cm}^{-1}$, wenn λ in AE gemessen ist.

Das erste Deslandres'sche Gesetz wird gewöhnlich in der Form

$$\nu = a_0 + c_0 m_0^2 \tag{1}$$

oder in der allgemeinern Form

$$\nu = a_0 + b_0 m_0 + c_0 m_0^2 \tag{2}$$

dargestellt, wo der ersten Linie die Laufzahl 0 zugeordnet wird. Ich ziehe vor, die Linien dem Augenschein entsprechend zu numerieren, so dass die erste Linie die Laufzahl 1 erhält; man gewinnt dabei auch den Vorteil, den verschiedenen Konstanten der Gleichung eine einfache analytische Bedeutung beilegen zu können. Für diese Zählweise geht Formel 2 über in:

$$\nu = a + (m-1)\, b + \frac{(m-1)\,(m-2)}{2}\, c \tag{3}$$

$$\text{oder } \nu = (a - b + c) + \left(b - \frac{3}{2}\, c\right) m + \frac{c}{2}\, m^2. \tag{4}$$

Formel 4 können wir auch schreiben:

$$\nu = A + Bm + Cm^2, \tag{5}$$

$$\left.\begin{aligned} \text{wo } A &= a - b + c \\ B &= b - \frac{3}{2}\, c \\ C &= \frac{c}{2} \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

ist.

Gleichung 5 stellt eine kontinuierliche analytische Kurve[1]) dar; für die Bandendarstellung sind jedoch nur die den ganzzahligen Werten der Laufzahl m entsprechenden Funktionswerte massgebend. Lässt man so m die Reihe der ganzen Zahlen durchlaufen, so erhält man für ν eine arithmetische Reihe zweiter Ordnung; deren erste Differenzen durchlaufen eine Reihe erster Ordnung, die zweiten Differenzen sind konstant und betragen $2\, c_0$.

[1]) Es ist eine Parabel, und zwar in Formel 1 in der Scheitelgleichung, in Formel 2 und 5 in der allgemeinern, transformierten Form; der Parabelscheitel repräsentiert die Bandenkante.

Lässt man m die Reihe der ganzen Zahlen von 1 an aufwärts durchlaufen, so erkennt man leicht die Bedeutung der Konstanten a, b und c; sie sind jeweilen das oberste Glied der drei Reihen der Schwingungszahlen, ihrer ersten und ihrer zweiten Differenzen. Mit andern Worten ist a gleich der Schwingungszahl der ersten Linie (Kante), b gleich der Schwingungszahlendifferenz der beiden ersten Linien, und c gleich der für diese Reihe konstanten zweiten Differenz. Die Vorzeichen sind für wachsende Reihen positiv definiert. Nach diesen Angaben reichen für die Berechnung der Konstanten im Prinzip die Schwingungszahlen von drei Linien aus.

Für die Praxis genügen jedoch drei Linien nicht, da kleine Ungenauigkeiten der Ausmessung besonders beim quadratischen Glied stark ins Gewicht fallen; sondern es müssen zur Vermeidung von Zufälligkeiten alle zuverlässigen Messungen zur Berechnung der Konstanten zugezogen werden. Da die beiden Variabeln durch die Gesetze der arithmetischen Reihe miteinander verknüpft sind, so brauchen nicht die überzähligen Beobachtungen mit Hilfe der Fehlerquadrate ausgeglichen zu werden, sondern es können die Gesetze der Differenzenrechnung benützt werden. Auf diesem Wege habe ich die Hilfsformeln 11 zur Bestimmung der Konstanten aufgestellt, die S. 60 folgen.

Neben den quadratischen Bandenformeln sind auch solche höhern Grades von Bedeutung. So bilden in der kubischen Gleichung 7

$$\nu = A + Bm + Cm^2 + Dm^3 \qquad (7$$

die, äquidistanten Werten von m entsprechenden ν eine arithmetische Reihe dritter Ordnung; die Differenzen der Schwingungszahlen bilden somit eine Reihe zweiter und die zweiten Differenzen eine solche erster Ordnung; die dritten Differenzen schliesslich sind konstant. Formel 7 kann man auch in folgender Form schreiben:

$$\nu = a + (m-1)\,b + \frac{(m-1)\,(m-2)}{1\cdot 2}\,c + \frac{(m-1)\,(m-2)\,(m-3)}{1\cdot 2\cdot 3}\,d \qquad (8$$

oder

$$\nu = (a - b + c - d) + \left(b - \frac{3}{2}\,c + \frac{11}{6}\,d\right) m + \left(\frac{c}{2} - d\right) m^2 + \frac{d}{6}\,m^3, \qquad (9$$

was nach Einführung der Substitutionen 10

$$\left.\begin{aligned} A &= a - b + c - d \\ B &= b - \frac{3}{2}c + \frac{11}{6}d \\ C &= \frac{c}{2} - d \\ D &= \frac{d}{6} \end{aligned}\right\} \quad (10$$

identisch ist mit Formel 7.

Die Bedeutung der Konstanten a, b, c, d lässt sich analog wie für die quadratische Gleichung 3 einfach aus den Schwingungszahlen herleiten; sie sind je das oberste Glied der vier Reihen der Schwingungszahlen, ihrer ersten, zweiten und dritten Differenzen.

Auch hier empfiehlt es sich, zur Bestimmung der Konstanten a, b, c, d und damit der Konstanten A, B, C, D nicht nur die vier unbedingt notwendigen Linien zu benützen, sondern alle zuverlässig gemessenen. Auf Grund der Differenzenrechnung habe ich folgende Hilfsformeln zur Berechnung der Konstanten der kubischen Gleichung aufgestellt[1]):

$$\left.\begin{aligned} d &= \frac{\Sigma \Delta_3 \nu}{m-3} = \frac{\Delta_2 \nu_{m-2} - \Delta_2 \nu_1}{m-3} \\ c &= \frac{\Sigma \Delta_2 \nu}{m-2} - \frac{m-3}{2} d \\ b &= \frac{\Sigma \Delta_1 \nu}{m-1} - \frac{m-2}{2}\left(c + \frac{m-3}{3} d\right) \\ a &= \frac{\Sigma \Delta}{m} - \frac{m-1}{2}\left[b + \frac{m-2}{3}\left(c + \frac{m-3}{4} d\right)\right] \end{aligned}\right\} \quad (11$$

Wie man leicht einsieht, implizieren die Formeln 11 auch die auf S. 59 erwähnten Hilfsformeln für die quadratische Gleichung, falls man definitionsgemäss $d = 0$ setzt.

Auch Gleichungen höhern als dritten Grades können auf Banden Anwendung finden; für sie gelten analoge Gesetze wie die hier abgeleiteten, so dass für eine Gleichung n-ten Grades stets die n-ten Differenzen der, äquidistanten Werten von m entsprechenden Schwingungszahlen konstant sein müssen.

[1]) Dabei gelten folgende Bezeichnungen: ν_m = Schwingungszahl der m-ten Linie (Laufzahl = m), $\Delta_1\nu$, $\Delta_2\nu$, $\Delta_3\nu$ = erste, zweite, dritte Differenz der Schwingungszahlen; z. B. $\Delta_3\nu_1$ = erstes Glied der Reihe der dritten Differenzen.

Analog wie die Linienfolge in den Einzelbanden lässt sich auch die Kantenfolge in den Bandengruppen durch ähnliche Gesetze und Formeln ausdrücken. Sie bildet meist eine angenäherte Reihe zweiter Ordnung und wird dargestellt durch eine Gleichung von der Form

$$\nu = A + Bn + Cn^2 . \qquad (12$$

Für nach Violett abschattierte Banden ist B positiv, andernfalls negativ; B und C haben meist ungleiches Vorzeichen, da die Abstände der Kanten einer Gruppe in der Richtung der Abschattierung abnehmen.

b) Frühere Untersuchungen über die Gesetzmässigkeiten der Aluminiumbanden.

Während Hasselberg (L. 47) in seiner Präzisionsausmessung der Al-Banden überraschenderweise mit keinem Wort auf die auffallenden Gesetzmässigkeiten hinweist, unterwirft Lauwartz (L. 78) gerade diese einer genauen Untersuchung. Er findet, dass sich die Banden in vier Komponentenserien auflösen lassen, und dass das erste Deslandres'sche Gesetz[1]) bis etwa zur 60. Linie ziemlich gut, das zweite dagegen keineswegs gilt.

Bei der Prüfung des dritten Deslandres'schen Gesetzes nach identischen Kantenserien stellt Lauwartz (L. 78, S. 32) einige Kanten zusammen, die „noch am ehesten als Glieder einer Reihe aufgefasst werden können", und fügt bei, dass auch bei einer anderen Anordnung die Kanten der Gruppe VI sich nicht einreihen lassen, da diese zu weit nach Rot gerückt sei, woraus er schliesst, dass diese Gruppe einem andern „Gruppengefüge" angehöre als die übrigen. Lauwartz hat bei seinen Kombinationsversuchen kein Glück gehabt; denn er hat die einzig richtige Anordnung der Kanten[2]), nach der alle Gruppen das dritte Deslandres'sche Gesetz befolgen, nicht gefunden.

Bei seinen neuern Arbeiten über den Bau der Bandenspektren hat Deslandres (L. 22, 23) gerade die Al-Banden als Beispiel für eine neue Formel und ein Darstellungsschema benützt. Da seine Ausführungen neben mancher neuartigen Anregung auch verschiedene Versehen und Unklarheiten enthalten, mag hier etwas näher darauf eingegangen werden.

---

[1]) Es ist nicht ersichtlich, weshalb Lauwartz (L. 78, S. 7) in seiner Bezeichnung die beiden ersten Deslandres'schen Gesetze vertauscht.

[2]) S. u. S. 69.

In einer ersten (L. 22) von fünf zusammengehörigen Mitteilungen des Jahres 1919 zeigt Deslandres, dass ein System von Bandenkanten in folgender Weise durch die Differenz zweier variabler Terme dargestellt werden kann:

$$\nu = \frac{B}{2}(n+b)^2 - \frac{C}{2}(p+c)^2 + K\,. \qquad (13$$

Hierin sind B, C, K, b, c Konstanten, b und c echte Brüche, n und p ganzzahlige Laufzahlen. Für verschiedene Banden stellt er die entsprechende Bandenkantenformel auf, so nach den Messungen von Lauwartz für die Al-Banden die Gleichung:

$$\nu = \frac{13{,}2}{2}(n+0{,}32)^2 - \frac{7{,}2}{2}(p+0{,}34)^2 + 38270;$$

hierin soll n die Werte von 65 bis 71, p die von 120 bis 112 durchlaufen. Bei einer Nachrechnung dieser Formel habe ich jedoch gefunden, dass die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung sehr schlecht ist, so dass man stellenweise kaum weiss, welchen Beobachtungswerten man die errechneten Zahlen zuzuordnen hat; offenbar ist Deslandres bei der Berechnung der Konstanten, für die er übrigens keine Wegleitung angibt, ein grobes Versehen unterlaufen.

In einer zweiten, einen Monat später erschienenen Mitteilung (L. 23) bespricht Deslandres wieder die Eigenschaften der Formel 13 und führt als Beispiel nochmals die Al-Banden an; doch hat er neue Konstanten berechnet und gibt die Gleichung jetzt in der Form:

$$\nu = 36825{,}9 + \frac{12{,}776}{2}(n+0{,}873)^2 - \frac{7{,}06}{2}(p+0{,}424)^2,$$

wobei n von 69 bis 75 und p von 122 bis 114 variieren sollen[1]). Eine Prüfung hat ergeben, dass auch die zweite Fassung der Formel einen groben Fehler enthält; die berechneten Werte sind um 36 bis 49 cm^{-1} zu hoch, die Wellenlängen also rund 10 AE zu klein.

Neben dieser Ungenauigkeit in Deslandres' Formel bestehen aber noch gewichtige prinzipielle Bedenken gegen seine Darstellung. So muss auffallen, dass die Brüche b und c in den beiden Fassungen vollkommen verschiedene Werte haben, und

[1]) Band 7 von Kaysers Handbuch (L. 59, S. 58) enthält bezüglich der Deslandres'schen Arbeit ein Versehen, indem für die Al-Banden die für die Blei-Banden gültige Formel angegeben ist.

dass auch für die ganzzahligen Parameter ganz andere Werte verwendet werden. Wenn, wie hier, zwei Gleichungen mit ganz verschiedenen Konstanten denselben physikalischen Vorgang und die gleichen Messergebnisse wiedergeben sollen, so machen sie eben den Eindruck von lediglich durch Probieren ermittelten Interpolationsformeln, deren Konstanten und Laufzahlen jeden physikalischen Sinn verlieren. Leider gibt DESLANDRES auch nicht an, was diese bedeuten, und wie er sie gefunden hat.

Auch die Grösse der Parameter n und p erweckt Bedenken, denn für beliebig hohe Werte von diesen lässt sich immer eine Übereinstimmung zwischen Formel und Beobachtung erreichen. DESLANDRES (L. 22) gibt an, dass die Bandenspektren mit kleinen Werten von n und p im Ultrarot liegen müssen. Demgegenüber möchte ich bemerken, dass man durch geeignete Vergrösserung der Konstanten auch für niedrige Werte der Laufzahlen Frequenzen bekommen kann, die im sichtbaren Gebiet liegen. Und man kann, falls die in Formel 13 steckende Gesetzmässigkeit dem Bandensystem wirklich zugrunde liegt, zu jedem Werte von n und p Konstanten bestimmen, die die Gleichung erfüllen. Andrerseits erhält diese für hohe Werte von n und p immer mehr den Sinn einer reinen Interpolationsformel, der jede physikalische Deutungsmöglichkeit fehlt.

Ausser der Formeldarstellung zeigt DESLANDRES (L. 23, S. 1181) auch noch, wie man die Kanten der Al-Banden in ein Schema mit den beiden Argumenten n und p einordnen kann, wobei jede Bandengruppe durch eine Diagonale dargestellt wird.

Mit den Gesetzmässigkeiten der Al-Banden befassen sich auch noch LECOQ und GLASER. LECOQ (L. 81) leitet eine vermeintliche zahlenmässige Beziehung ab zwischen der Lage der ersten Kanten jeder Gruppe und der „zweier starker Linien[1]) hoher Temperatur, von denen die Banden herzurühren scheinen". Diese Beziehung stimmt nur ungenau und lässt sich nur durch ganz willkürlich erscheinende arithmetische Operationen gewinnen, die keinen physikalischen Sinn erkennen lassen, sondern den Eindruck reiner Zahlenspielereien machen.

In einer Arbeit über das Beryllium-Bandenspektrum weist GLASER (L. 34) auf die auffallende Ähnlichkeit dieser Banden mit denen des Al hin, was man ohne weiteres in jeder guten Reproduktion dieser Spektren sehen kann. Er findet aus eigenen, teilweise offenbar sehr ungenauen Messungen, dass das dritte

[1]) Diese wurden übrigens nur von THALÉN beobachtet, bei allen neuern Untersuchungen dagegen nicht gefunden.

Deslandres'sche Gesetz nur in erster Annäherung gilt. Da er die unrichtigen Kanten zu identischen Serien zusammenstellt, findet er nur „eine erste, grobe Annäherung, da die zweiten Differenzen nicht konstant sind."

Sodann stellt Glaser einige Bandenkanten als Summe resp. Differenz verschiedener Grössen dar. Seine Überlegungen, die jeweilen nur für drei Kanten zu gemeinsamen Werten führen, sagen im Grunde nichts anderes aus, als dass die zweiten Differenzen der Schwingungszahlen konstant sind (III. Deslandres'sches Gesetz); die Wertlosigkeit seiner Rechnungen ergibt sich daraus, dass er zur Darstellung von 9 Kanten 9 unabhängige Konstanten benötigt. Schliesslich ist die Differenz gewisser Glieder für Be und Al nicht, wie Glaser angibt, auffallend nahezu konstant, sondern zeigt einen ausgesprochenen Gang.

c) Eigene Untersuchungen über die Gesetzmässigkeiten der Aluminiumbandenkanten.

Da die bisherigen Untersuchungen über die Gesetzmässigkeiten in der Kantenfolge der Al-Banden noch manche Unrichtigkeiten enthalten, habe ich sie an einer viermal grösseren Kantenzahl als Lauwartz und Deslandres geprüft; mit der Linienstruktur dieser Banden habe ich mich dagegen gar nicht befasst.

Schon bei blosser Betrachtung[1]) erkennt man, dass innerhalb der einzelnen Bandengruppen die Abstände aufeinanderfolgender Kanten von Violett gegen Rot regelmässig abnehmen. Und in Tab. IV findet man in der Tat, dass die zweiten Differenzen der Schwingungszahlen angenähert konstant sind, jedenfalls keinen systematischen Gang zeigen.

Tab. IV enthält die Al-Kanten nach meinen Messungen aus Tab. I; einzig für die 6 nicht genau messbaren Kanten wurden die interpolierten Werte nach Tab. II eingesetzt. Die Reduktion auf Vakuum wurde an Hand der von Watts (L. 106) angegebenen Korrektionstabelle[2]) durchgeführt. Die wahrscheinlichen Fehler der Schwingungszahlen wurden in Einheiten pro cm berechnet auf Grund der Angaben über die Fehler der Wellenlängenmessungen in Tab. I; dabei mögen[3]) einzelne Schwingungszahlen noch um etwa eine Einheit weniger genau sein, als hier angegeben.

[1]) Vgl. Taf. I, Fig. 1 und 2.

[2]) Die Tabelle von Watts (L. 106) stimmt bis auf 1—2 Hundertstel AE genau mit den neuesten Bestimmungen von Meggers und Peters (L. 86) überein, die auch von Hicks (L. 52, S. 10, und Tab. I, S. 234 f.) und von Fowler (L. 30, S. 2 a, und Tab. II, S. 81) wiedergegeben sind. Da Basel einen mittlern Luftdruck von 739 mm hat, habe ich die auf 760 mm bezogenen Korrektionen um 3% vermindert.

[3]) Vgl. o. S. 51, Anm. 3.

Tab. IV. Schwingungszahlen der Al-Bandenkanten.

	Nach Beobachtungen					Nach Rechnung	
	Wellenlänge in Luft	Schwingungszahl im Vakuum	erste Differenz	zweite Differenz	wahrscheinl. Fehler	ν berechnet nach Formel 14 und Tab. V	Abweichung beob.-ber.
Gruppe I	4158,6	24 040,2			0,6	24 041,2	−1,0
	4181,0	23 911,4	128,8	7,1	0,6	23 912,2	−0,8
	4202,4	23 789,7	121,7	7,9	0,6	23 789,6	0,1
	4222,6	23 675,9	113,8	1,7	0,6	23 673,3	2,6
	4242,7	23 563,8	112,1	8,7	1,1	23 563,3	0,5
	4261,4	23 460,4	103,4	4,2	0,6	23 459,7	0,7
	4279,5	23 361,2	99,2	8,4	1,1	23 362,4	−1,2
	4296,2	23 270,4	90,8	12,0	0,6	23 271,4	−1,0
	4310,8	23 191,6	78,8		1,1	23 186,8	4,8
Gruppe II	4307,64	23 208,4			0,5	23 208,4	0,0
	4330,50	23 085,9	122,5	5,1	0,3	23 085,5	0,4
	4352,64	22 968,5	117,4	6,8	0,2	22 968,8	−0,3
	4373,69	22 857,9	110,6	6,0	0,2	22 858,5	−0,6
	4393,80	22 753,3	104,6	7,8	0,2	22 754,5	−1,2
	4412,57	22 656,5	96,8	6,1	0,2	22 656,8	−0,3
	4430,31	22 565,8	90,7	6,7	0,2	22 565,4	0,4
	4446,86	22 481,8	84,0	3,6	0,2	22 480,3	1,5
	4462,83	22 401,4	80,4	7,9	0,2	22 401,4	0,0
	4477,31	22 328,9	72,5	6,2	0,3	22 328,9	0,0
	4490,65	22 262,6	66,3	7,2	0,3	22 262,7	−0,1
	4502,60	22 203,5	59,1	5,2	0,5	22 202,8	0,7
	4513,56	22 149,6	53,9		0,5	22 149,2	0,4
Gruppe III	4470,54	22 362,7			0,1	22 362,7	0,0
	4494,04	22 245,8	116,9	6,7	0,1	22 245,8	0,0
	4516,40	22 135,6	110,2	7,0	0,1	22 135,7	−0,1
	4537,58	22 032,4	103,2	6,3	0,1	22 032,2	0,2
	4557,61	21 935,5	96,9	7,2	0,1	21 935,6	−0,1
	4576,32	21 845,8	89,7	6,4	0,1	21 845,7	0,1
	4593,84	21 762,5	83,3	6,9	0,1	21 762,5	0,0
	4610,02	21 686,1	76,4	3,1	0,3	21 686,1	0,0
	4625,66	21 612,8	73,3	4,1	0,3	21 616,5	−3,7
	4640,51	21 543,6	69,2	4,2	0,3	21 553,6	−10,0
	4654,6	21 478,6	65,0	4,3	0,9	21 497,4	−18,8
	4667,8	21 417,9	60,7	3,5	4,6	21 448,0	−30,1
	4680,3	21 360,7	57,2		4,6	21 405,3	−44,6
Gruppe IV	4648,23	21 507,9			0,1	21 507,9	0,0
	4672,02	21 398,3	109,6	6,6	0,1	21 398,6	−0,3
	4694,62	21 295,3	103,0	8,6	0,1	21 295,9	−0,6
	4715,54	21 200,9	94,4	4,2	0,1	21 200,0	0,9
	4735,67	21 110,7	90,2	7,6	0,1	21 110,7	0,0
	4754,28	21 028,1	82,6	6,7	0,3	21 028,1	0,0
	4771,50	20 952,2	75,9	2,7	0,3	20 952,2	0,0
	4788,2	20 879,0	73,2	18,0	0,8	20 883,0	−4,0
	4800,9	20 823,8	55,2		5,0	20 820,4	3,4
Gruppe V	4842,27	20 646,0			0,1	20 646,0	0,0
	4866,37	20 543,8	102,2	9,4	0,1	20 544,6	−0,8
	4888,44	20 451,0	92,8	4,7	0,3	20 450,2	0,8
	4909,6	20 362,9	88,1		2,1	20 362,9	0,0

Tab. IV. Schwingungszahlen der Al-Bandenkanten (Schluss).

	Nach Beobachtungen					Nach Rechnung	
	Wellenlänge in Luft	Schwingungszahl im Vakuum	erste Differenz	zweite Differenz	wahrscheinl. Fehler	ν berechnet nach Formel 14 und Tab. V	Abweichung beob.-ber.
Gruppe VI	5079,36	19 682,3			0,1	19 682,1	0,2
	5102,13	19 594,4	87,9		0,1	19 594,4	0,0
	5123,33	19 513,4	81,0	6,9	0,1	19 513,3	0,1
	5142,89	19 439,1	74,3	6,7	0,1	19 438,9	0,2
	5160,98	19 371,0	68,1	6,2	0,1	19 371,2	−0,2
	5177,30	19 309,9	61,1	7,0	0,2	19 310,2	−0,3
	5191,8	19 256,0	53,9	7,2	0,2	19 255,9	0,1
	5204,7	19 208,2	47,8	6,1	0,4	19 208,3	−0,1
Gruppe VII	5337,05	18 732,0			0.1	18 731,8	0,2
	5357,72	18 659,7	72,3		0,1	18 659,1	0,6
	5376,83	18 593,4	66,3	6,0	0,1	18 593,2	0,2
	5394,14	18 533,7	59,7	6,6	0,1	18 534,0	−0,3
	5409,54	18 480,9	52,8	6,9	0,1	18 481,6	−0,7
	5422,80	18 435,8	45,1	7,7	0,2	18 435,9	−0,1
	5434,17	18 397,2	38,6	6,5	0,3	18 397,0	0,2
Gruppe VIII	5615,7	17 802,5			0,6	17 802,3	0,2
	5635,0	17 741,5	61,0	8,9	0,6	17 742,1	−0,6
	5651,6	17 689,4	52,1	6,5	0,6	17 689,5	−0,1
	5666,2	17 643,8	45,6	9,9	0,6	17 644,5	−0,7
	5677,7	17 608,1	35,7	5,1	1,6	17 607,1	1,0
	5687,6	17 577,5	30,6	0,0	3,1	17 577,3	0,2
	5697,5	17 546,9	30,6	−0,1	3,1	17 555,1	−8,2
	5707,5	17 516,2	30,7		3,1	17 540,5	−24,3

Da nach Tab. IV die Kantenabstände eine ziemlich strenge arithmetische Reihe erster Ordnung bilden, kann die Kantenfolge jeder Gruppe analytisch durch eine Gleichung von der Form

$$\nu = A - Bn + Cn^2 \qquad (14$$

wiedergegeben werden. Hierin haben A, B und C die bereits oben in Formel 6 definierte Bedeutung; sie lassen sich aus der ersten Kante und den ersten und zweiten Differenzen leicht berechnen. Das n durchläuft für jede Gruppe die Reihe der ganzen Zahlen von 1 an aufwärts, bis die Zahl der Kanten erreicht ist.

Für jede der 8 Gruppen habe ich aus allen zuverlässig messbaren Kanten mit Hilfe der für $d = 0$ reduzierten Formeln 11 die Konstanten a, b und c berechnet und daraus unter Berücksichtigung der Vorzeichenänderungen A, B und C bestimmt. Diese 6 Werte sind in Tab. V für jede der 8 Gruppen zusammengestellt; ausserdem ist angegeben, welche ganzzahligen Werte n

zu durchlaufen hat, und aus welchen Kanten die Konstanten bestimmt sind; die letzte Kolonne enthält das arithmetische Mittel der Abweichungen zwischen Formel und Beobachtung, aus den n Einzelabweichungen jeder Gruppe.

Tab. V. Konstanten der Formel 14 für die Al-Bandenkanten.

Gruppe	a	$-b$	$-c$	A	B	C	n	bestimmt aus Kanten	mittl. Abweichg. beob.-ber.
I	24 041,19	128,971	6,333	24 176,50	138,47	3,167	1—9	1—8	1,4
II	23 208,38	122,918	6,300	23 337,60	132,37	3,150	1—13	2,4–7,11–13	0,4
III	22 362,72	116,907	6,750	22 486,38	127,03	3,375	1—13	1—8	8,3
IV	21 507,90	109,317	6,680	21 623,90	119,34	3,340	1—9	1—4, 7	1,0
V	20 646,00	101,417	7,050	20 754,47	111,99	3,525	1—4	1—4	0,4
VI	19 682,08	87,736	6,683	19 776,50	97,76	3,342	1—8	1—8	0,1
VII	18 731,78	72,650	6,740	18 811,17	82,76	3,370	1—7	1—7	0,3
VIII	17 802,30	60,200	7,600	17 870,10	71,60	3,800	1 8	1—6	4,4

Man sieht in Tab. V, dass c für alle Gruppen angenähert denselben Wert besitzt, und dass die b eine abnehmende Reihe durchlaufen, deren Glieder von der I. bis zur V. Gruppe um ungefähr c, nachher um $2\,c$ abnehmen. Die aus den Werten A, B, C und n mit der Formel 14 berechneten Kanten sind in der rechten Partie von Tab. IV eingetragen; daneben stehen die Abweichungen der berechneten von den gemessenen Werten.

Aus diesen Abweichungen ersieht man, dass Formel 14 nicht für alle Gruppen die Kantenfolge gleich gut wiedergibt. Wenn man zur Einschätzung der Abweichungen diese mit den in der Tabelle angegebenen mutmasslichen Messungsfehlern vergleicht, so sieht man, dass die Übereinstimmung zwischen Formel und Messung vorzüglich ist in den Gruppen V, VI und VII. Die einzelnen grössern Abweichungen in den Gruppen II, IV und VIII betreffen durchwegs Kanten, die sehr unscharf und schlecht definiert sind und deshalb nur ganz ungenau gemessen werden können; auch Gruppe I ist sehr schwach und schlecht messbar. Wir können somit sagen, dass in den Gruppen I, II und IV bis VIII die Kantenfolge durch dreikonstantige, quadratische Gleichungen dargestellt werden kann mit einer Genauigkeit, die an die der benützten Messungen nahezu heranreicht.

Ganz anders verhält es sich dagegen mit Gruppe III, die 13 Kanten enthält. Es scheint hier, wie wenn nach der achten Kante (4610,02 AE) ein Sprung in der Gesetzmässigkeit läge; denn vorher nehmen die Kantenabstände um durchschnittlich 6,75, nachher nur noch um 3,84 ab. Da die Abweichungen zwischen

Formel und Messung einen ausgesprochenen und sehr regelmässigen Gang zeigen, ist man versucht, an eine kompliziertere Gesetzmässigkeit zu denken, die sich wohl erst deuten lässt, wenn einmal auf Grund einer Analyse der Linienstruktur eine theoretische Untersuchung der Nullstellen und der Kanten der Al-Banden möglich ist.

Nach dem dritten Deslandres'schen Gesetz lassen sich die Kanten in Serien einordnen, deren jede aus jeder Bandengruppe eine Kante aufnimmt; diese Serien werden durch arithmetische Reihen dargestellt, die, abgesehen vom konstanten Anfangsgliede einander gleich sind. Während Lauwartz (L. 78) und Glaser (L. 34) beim Suchen nach solchen Serien nicht die richtige Kombination gefunden haben, stelle ich hier in Tab. VI eine Anordnung auf, bei der sich alle 71 Kanten der Al-Banden in eine Reihe identischer Serien einordnen lassen. Es liegen dieser Tabelle meine auf Vakuum reduzierten Schwingungszahlen zugrunde. Wenn man die Bandengruppen als Vertikalkolonnen anordnet, und jede folgende Kolonne eine resp. zwei Stufen weiter unten beginnen lässt als die vorhergehende, so sind die Horizontalzeilen die gesuchten Serien.

Dieses Kantenschema der Tab. VI lässt alle wichtigern Eigenschaften der Kantenfolge deutlich zutage treten. Jede Gruppe bildet, wie wir schon gesehen haben, eine abnehmende arithmetische Reihe zweiter Ordnung mit abnehmenden Abständen und wird dargestellt durch die Gleichung

$$\nu = A - Bn + Cn^2. \qquad (14$$

Jede Horizontalzeile bildet andrerseits eine abnehmende arithmetische Reihe zweiter Ordnung mit wachsenden Abständen und wird ausgedrückt durch die Form

$$\nu = A' - Dg - Eg^2. \qquad (15$$

Die Darstellung der Kanten in Kantenserien ist demnach äquivalent für die vertikale wie für die horizontale Folge. Während das dritte Deslandres'sche Gesetz sie für die Horizontallinien meines Schemas postuliert, fallen sie bei den Al-Banden vor allem für die Gruppen auf.

Die in den Zwischenkolonnen von Tab. VI eingetragenen Differenzen zwischen den benachbarten Gliedern zweier Vertikalkolonnen und analog die Differenzzeilen zwischen zwei Horizontalzeilen sind angenähert konstant[1]); wir finden somit bei den Al-

[1]) Die Abweichungen von der Konstanz scheinen nur zufällig verteilte Schwankungen zu sein, abgesehen von der anders gearteten Gruppe III.

Tab. VI. Kantenschema der Al-Bandenkanten, nach Beobachtungen.

Gruppe g / Kante n	I	Diff.	II	Diff.	III	Diff.	IV	Diff.	V	Diff.	VI	Diff.	VII	Diff.	VIII
1	24 040,2														
Diff.	*128,8*														
2	23 911,4	*703,0*	23 208,4												
Diff.	*121,7*		*122,5*												
3	23 789,7	*703,8*	23 085,9	*723,2*	22 362,7										
Diff.	*113,8*		*117,4*		*116,9*										
4	23 675,9	*707,4*	22 968,5	*722,7*	22 245,8	*737,9*	21 507,9								
Diff.	*112,1*		*110,6*		*110,2*		*109,6*								
5	23 563,8	*705,9*	22 857,9	*722,3*	22 135,6	*737,3*	21 398,3	*752,3*	20 646,0						
Diff.	*103,4*		*104,6*		*103,2*		*103,0*		*102,2*						
6	23 460,4	*707,1*	22 753,3	*720,9*	22 032,4	*737,1*	21 295,3	*751,5*	20 543,8						
Diff.	*99,2*		*96,8*		*96,9*		*94,4*		*92,8*						
7	23 361,2	*704,7*	22 656,5	*721,0*	21 935,5	*734,6*	21 200,9	*749,9*	20 451,0	*768,7*	19 682,3				
Diff.	*90,8*		*90,7*		*89,7*		*90,2*		*88,1*		*87,9*				
8	23 270,4	*704,6*	22 565,8	*720,0*	21 845,8	*735,1*	21 110,7	*747,8*	20 362,9	*768,5*	19 594,4				
Diff.	*78,8*		*84,0*		*83,3*		*82,6*				*81,0*				
9	23 191,6	*709,8*	22 481,8	*719,3*	21 762,5	*734,4*	21 028,1				19 513,4	*781,4*	18 732,0		
Diff.			*80,4*		*76,4*		*75,9*				*74,3*		*72,3*		
10			22 401,4	*715,3*	21 686,1	*733,9*	20 952,2				19 439,1	*779,4*	18 659,7		
Diff.			*72,5*		*73,3*		*73,2*				*68,1*		*66,3*		
11			22 328,9	*716,1*	21 612,8	*733,8*	20 879,0				19 371,0	*777,6*	18 593,4	*790,9*	17 802,5
Diff.			*66,3*		*69,2*		*55,2*				*61,1*		*59,7*		*61,0*
12			22 262,6	*719,0*	21 543,6	*719,8*	20 823,8				19 309,9	*776,2*	18 533,7	*792,2*	17 741,5
Diff.			*59,1*		*65,0*						*53,9*		*52,8*		*52,1*
13			22 203,5	*724,9*	21 478,6						19 256,0	*775,1*	18 480,9	*791,5*	17 689,4
Diff.			*53,9*		*60,7*						*47,8*		*45,1*		*45,6*
14			22 149,6	*731,7*	21 417,9						19 208,2	*772,4*	18 435,8	*792,0*	17 643,8
Diff.					*57,2*								*38,6*		*35,7*
15					21 360,7								18 397,2	*789,1*	17 608,1
Diff.															*30,6*
16															17 577,5
Diff.															*30,6*
17															17 546,9
Diff.															*30,7*
18															17 516,2

Kanten eine zweifache Mannigfaltigkeit identischer Serien, die sich nur durch eine additive Konstante unterscheiden: Ausser den nach dem dritten Deslandres'schen Gesetz identische Serien[1]) repräsentierenden Horizontalzeilen können wir auch die Bandengruppen als identische Kantenfolgen auffassen; denn sie können durch Addition einer Konstanten, also durch Parallelverschiebung ineinander übergeführt werden.

Wenn im Kantenschema der Tab. VI der Anfang in den ersten fünf Gruppen je um eine, nachher um zwei Zeilen verschoben ist, so entspringt dies nicht mangelhaften Beobachtungen; auch auf den besten Aufnahmen konnten keine weitern, den Gruppen VI bis VIII vorgelagerten Kanten gefunden werden. Dagegen lässt sich aus dem Kantenschema entscheiden, dass die schwache, auch neuern Ausmessungen entgangene erste Kante 5337,05 der VII. Gruppe wirklich dem Bandensystem angehört und keine unscharfe Linie ist. Auch die Existenz der von der starken Fe-Linie 4307,92 überlagerten ersten Kante der Gruppe II ergibt sich aus dem Schema [2]).

Da die Gleichungen 14 und 15 die Kantenfolge einer Gruppe resp. einer Horizontalzeile wiedergeben, kann man durch Kombination beider Gleichungen die Gesamtheit aller Kanten darstellen, wenn man n und g die geeigneten Werte durchlaufen lässt. Diese Kombinationsformel lautet:

$$\nu = A - Bn + Cn^2 - Dg - Eg^2, \qquad (16$$

wobei
$$\left.\begin{aligned} A &= a - b - c - d - e \\ B &= -b - \frac{3}{2}c \\ C &= -\frac{c}{2} \\ D &= -d - \frac{3}{2}e \\ E &= \frac{e}{2} \end{aligned}\right\} \quad (17$$

ist.

In den Substitutionsformeln 17 haben b und c dieselbe Bedeutung wie in den Formeln 6; d und e sind in analoger Weise die ersten und zweiten Differenzen in den Horizontallinien; a ist die Schwingungszahl der ersten Kante der ersten Gruppe.

[1]) Für die identischen Serien schlägt Fortrat (L. 29, S. 37) die praktische Bezeichnung „Familien" vor.

[2]) Vgl. o. S. 54, Anm. 1.

Um den Einfluss einzelner Ungenauigkeiten zu vermindern, habe ich der Berechnung der Konstanten a, b, c, d, e die 54 zuverlässigsten Kanten zugrunde gelegt und aus mehrfachen Kombinationen folgende Werte gefunden:

$a = 24\,039{,}07$	$A = 24\,867{,}48$
$b = -\ 129{,}08$	$B = \ \ 139{,}06$
$c = -\ \ 6{,}653$	$C = \ \ \ 3{,}327$
$d = -\ 707{,}00$	$D = \ \ 685{,}52$
$e = \ \ 14{,}32$	$E = \ \ \ 7{,}16$

Aus der Gleichung

$$\nu = 24867{,}48 - 139{,}06\, n + 3{,}327\, n^2 - 685{,}52\, g - 7{,}16\, g^2$$

erhält man nun alle Kanten des Al-Bandensystems, wenn man n die ganzen Zahlen von 1 bis 18, und g von 1 bis 8 durchlaufen lässt. Von diesen 144 errechneten Werten sind nur etwa die Hälfte als Kanten zu beobachten. Für konstantes g erhält man die Kanten einer Gruppe, für konstantes n die einer Horizontalzeile.

Es ist klar, dass diese Kombinationsgleichung, die 71 Einzelwerte durch 5 Konstanten ausdrückt, nicht so genau mit den Beobachtungen übereinstimmt wie die Formeln für die einzelnen Gruppen. Denn in Tab. VI sind die Differenzenreihen nicht streng konstant, was die Formel annimmt, und zudem besitzt C nicht für alle Gruppen genau denselben Wert.

Die Auswertung der Kombinationsformel hat nun in der Tat ergeben, dass die Übereinstimmung stellenweise ordentlich, in grossen Bandenpartien, besonders gegen das Ende der Gruppen, dagegen ungenügend ist; von einer Mitteilung der berechneten Werte sehe ich deshalb ab. Das arithmetische Mittel der Abweichungen beträgt für alle 71 Kanten $\pm$ 6,6 cm^{-1} (ca. 1,5 AE) und für die 54 Kanten, aus denen die Konstanten berechnet sind, auch noch $\pm$ 4,9 cm^{-1}. Die Kombinationsformel kann somit für die Al-Banden nur als Näherungsgesetz, nicht dagegen streng gelten.

Von den angegebenen Konstanten sind c, e, C, E etwa auf ein Prozent genau, b, d, B, D auf einige Promille, a, A auf ein Zehntel Promille. Möglicherweise lassen sich durch Ausgleichung nach der Methode der kleinsten Quadrate noch etwas genauere Werte finden; doch reicht die vorliegende Genauigkeit bei weitem aus, um Aufschlüsse über die Grössenverhältnisse in den Al-Banden, auch für die Bedürfnisse der Theorie, zu gewähren.

Eine Vergleichung meiner Darstellung der Al-Kanten durch Formel 16 und das Kantenschema der Tab. VI mit Deslandres' (L. 23) Darstellung durch Formel 13 und sein Schema ergibt,

dass beide Formeln verschiedene Eigenschaften gemeinsam haben, in wichtigen Punkten sich jedoch unterscheiden. Beide Formeln verwenden zwei ganzzahlige Parameter und fünf für das Element charakteristische Konstanten; beide basieren auf der nicht streng erfüllten Annahme, dass in den Bandengruppen wie in den identischen Serien die zweiten Schwingungszahlendifferenzen konstant sind.

Dagegen unterscheiden sich die beiden Darstellungen dadurch, dass in meiner Formel die Konstanten eine einfache analytische Bedeutung haben und leicht zu berechnen sind, während wir von Deslandres über die Berechnung der rein empirisch erscheinenden Konstanten gar nichts erfahren. Die Parameter n und g durchlaufen in meiner Formel kleine, mit 1 beginnende ganzzahlige Werte und sind als Ordnungszahlen der Gruppen und der Kanten in den Gruppen definiert; bei Deslandres dagegen sind es zwei- bis dreistellige Zahlen, die den Kanten sogar im umgekehrten Sinne des Intensitätsverlaufs zugeordnet sind; eine physikalische Bedeutung lassen sie nicht erkennen, so dass Deslandres' Gleichung als reine Interpolationsformel erscheint.

Diese Unterschiede in der Definition führen auch zu Konsequenzen für die Darstellung im Kantenschema. Bei meiner Formulierung sind die Kanten einer Gruppe durch konstantes g, die einer Serie durch konstantes n ausgezeichnet; im Gegensatz hiezu variieren bei Deslandres beide Parameter gleichzeitig, so dass die in einer Kolonne stehenden Kanten keinerlei erkennbare Beziehung zueinander haben.

Alle diese Unterschiede zwischen den beiden Darstellungen sprechen zugunsten meiner Anordnung. Um die Einfachheit der physikalischen Deutung auszunützen, dürften deshalb meine Formulierung nach Formel 16 und das Kantenschema der Tab. VI vorzuziehen sein, selbst auf die Gefahr hin, dass die Deslandres' sche Interpolationsformel mit ihren hohen Parameterwerten die Beobachtungen mit etwas besserer Annäherung wiederzugeben vermag.

II. Kapitel: Die Banden des Aluminiumhydrids.

1. Übersicht über die früheren Beobachtungen.

Ausser dem gewöhnlichen, im vorangehenden Kapitel besprochenen Bandenspektrum des Al[1]) kann man unter geeigneten

[1]) Über Konens Verwechslung der beiden unabhängigen Bandensysteme vgl. S. 47, Anm. 2.

Versuchsbedingungen, von denen verminderter Druck und hohe Stromstärke die wichtigsten sind, ein weiteres, ebenfalls nach Rot abschattiertes Bandenspektrum finden, das nur wenige Kanten enthält und in Einzellinien mit beträchtlichen Abständen aufgelöst ist[1]). Dieses zweite Bandenspektrum bezeichne ich im folgenden als Bandenspektrum des Al-Hydrids, welche Deutung ich weiter unten begründen werde.

Die Beobachtungen über die Al-Hydridbanden sind, wohl wegen der besondern Erregungsbedingungen, wenig zahlreich und stammen erst aus neuerer Zeit. Als erster beobachtet und misst sie Basquin (L. 7) im rotierenden Lichtbogen zwischen Al-Elektroden in Atmosphären von Wasserstoff und Ammoniak. Später beobachtet sie Barnes (L. 5) bei Drucken von 1 bis 10 mm Hg; doch geht er zweifellos zu weit, wenn er sagt, dass diese Banden in Luft nicht, dagegen nur im Vakuum erscheinen. Messungen der 56 stärkern Linien gibt Barnes' Schülerin Emily Howson (L. 54). Schliesslich macht noch Manning (L. 85) einige Angaben über die Bedingungen, unter denen er die Banden beobachtet hat. Zusammenfassende Mitteilungen über die Ergebnisse meiner eigenen Untersuchungen sind enthalten in L. 43, 90, 91.

2. Ergebnisse der eigenen Beobachtungen und Messungen.

a) Auftreten und Aussehen der Al-Hydridbanden.

Zur Bezeichnung der Al-Hydridbanden halte ich mich unter Anbringung von Erweiterungen und Differenzierungen an die von Howson (L. 54, S. 288) eingeführte Nomenklatur; obgleich sie sich vom analytischen Standpunkt aus keineswegs rechtfertigen lässt, entspricht sie doch im ganzen gut dem Augenschein. Eine naheliegende Verschiebung der Bezeichnungen von Howson habe ich unterlassen, um eine Konfusion zwischen alter und neuer Bezeichnung zu vermeiden. Eine Übersicht über die Howson'sche und meine Bezeichnungsweise und über die Erstreckung der einzelnen Banden bei den günstigsten Bedingungen enthält Tab. VII.

Erstmals nachgewiesen in dieser Untersuchung sind die ε- und die ζ-Bande, die ihrem ganzen Bau nach offenbar zum Al-Hydridbandensystem gehören; die eine liegt unterhalb, die andere oberhalb der bisher bekannten Banden. Die bereits von E. Howson vorgeschlagene Teilung der Linienfolge in eine β- und eine γ-Bande rechtfertigt sich unter den gewöhnlichen Be-

[1]) Vgl. die Reproduktionen Taf. I, Fig. 4 und 5.

Tab. VII. Einteilung der Al-Hydridbanden.

Bande	Howson	Mörikofer
ε-Bande	—	4066,3—4098,2; zerfällt in 2 getrennte Teilbanden: ε_1-Bande: 4066,3—4070,2; ε_2-Bande: 4071,5—4098,2.
α-Bande	4241,193—4257,416	4241,048—4277,52; setzt sich aus 3 Teilen zusammen: selbständiger α_1-Zweig: 4241,048—4257,20; dessen Fortsetzung in der β-Bande: 4259,50—4277,52; α_2-Zweig: 4241,19—4258,4.
β-Bande	4259,400—4277,556	4259,50—4316,4.
γ-Bande	4280,545—4320,504	4277,52—4352,8; schliesst in Linie 4277,52 direkt an die Fortsetzung der α_1-Bande an.
δ-Bande	4353,162—4381,660; zerfällt in 2 Teilbanden: δ_1: 4353,162—4358,097 δ_2: 4360,449—4381,660	4353,12—4437,2; zerfällt in 3 übereinandergreifende Teilbanden: δ_1-Bande: 4353,12—4362,91; δ_2-Bande: 4360,48—4395,7; δ_3-Bande: 4354,77—4437,2.
ζ-Bande	—	4586,4—4612,8.

dingungen nur auf Grund der analytischen Darstellung. Da sich jedoch die γ-Bande dem Auge als kontinuierliche Fortsetzung der β-Bande darbietet, so werde ich in der folgenden Beschreibung die Kombination der beiden Einzelbanden etwa als β-γ-Bande bezeichnen. Die nachfolgenden Ausführungen über die Bedingungen für das Auftreten der Al-Hydridbanden beziehen sich in der Hauptsache auf die α- und die β-γ-Banden, die am stärksten und regelmässigsten ausgebildet sind.

Aus meinen Aufnahmen, von denen 64 die Al-Hydridbanden zeigen, geht hervor, dass diese in Luft nur unter erheblich vermindertem Druck auftreten, niemals dagegen bei normalem oder erhöhtem Druck. Es ist mir nie gelungen, in Luft die Banden bei höherem Druck als 30 cm Hg zu erhalten[1]); am günstigsten

[1]) Wenn Manning (L. 85, S. 290) aussagt, dass diese Banden auch bei Normaldruck schwach sichtbar sein können, so ist ihm offenbar das Versehen passiert, dass er die zwei Kanten 4242,7 und 4261,4 der hier erstmals nachgewiesenen ersten Gruppe der gewöhnlichen Al-Banden (vgl. Tab. I, S. 52) als identisch mit den beiden Hauptkanten der Hydridbanden angesehen hat.

scheinen mir Drucke von 5 bis 15 cm, während darunter die Intensität der Banden wieder etwas abnimmt.

Wichtig für das Auftreten der Banden ist neben vermindertem Druck vor allem erhöhte Stromstärke; durch Erhöhung der Stromstärke lässt sich die Intensität der Banden viel höher steigern als durch Druckänderungen oder sonstige Einflüsse. Bis zu 6 Ampere Stromstärke erscheinen sie nur schwach, stärker bei 8, besonders intensiv bei 10 Ampere.

Bei einer Stromstärke von 5 bis 6 Ampere und einem Druck von weniger als einem cm treten oft gleichzeitig mit den nur schwachen Hydridbanden die vier Balmerlinien des Wasserstoffs und die typischen Funkenlinien des Al auf, und zwar die „enhanced lines" sowie H_β und H_γ sehr stark. Bei hoher Stromstärke treten dagegen diese Linien ganz bedeutend zurück und sind meist überhaupt nicht sichtbar.

Ähnlich wie in Luft ist das Verhalten der Banden in Stickstoffatmosphäre von vermindertem Druck, wesentlich anders dagegen in Leuchtgas. Hier sind sie bei 6 Ampere und 0,5 cm Druck ziemlich schwach; bei 1,3 cm Druck sind sie ganz verdrängt von der starken, violetten ζ-Bande der Kohlenwasserstoffe, die von der Kante 4314 nach Violett verläuft. Überraschend und für die Erklärung ihres Ursprungs wichtig ist jedoch die Tatsache, dass in Leuchtgas von Atmosphärendruck die Hydridbanden mit grosser Intensität auftreten.

Die vorstehenden Angaben über das Auftreten der Al-Hydridbanden beziehen sich auf deren Aussehen unter den gewöhnlichen Umständen. Nun habe ich aber im Laufe meiner Untersuchung die Wahrnehmung gemacht, dass diese Banden durchaus nicht immer dem Auge dasselbe Bild darbieten, worüber ich hier einiges berichten möchte.

Eine systematische Zusammenstellung der 25 besten und typischsten Aufnahmen hat ergeben, dass vier Formen unterschieden werden können, von denen eigentlich nur zwei, die Formen I und II, einander entgegengesetzte Hauptformen sind, während Form III ein Zwischenstadium zwischen I und II, und Form IV eine leichte Modifikation einer Einzelheit darstellt. Auf dem Gegensatze der Formen I und II beruht die Bedeutung der ganzen Einteilung. Dass diese Banden in verschiedenen Formen auftreten, konnte erst auf Grund meines vielseitigen Aufnahmematerials gefunden werden; fast alle früher gemessenen Linien gehören dem Typus I an, die übrigen wurden nicht weiter beachtet.

Der wesentliche Unterschied zwischen den Formen I und II besteht im Intensitätsverlauf und somit auch im Aussehen und der Ausdehnung der einzelnen Banden. Ihre Erstreckung und Linienzahl in den beiden Typen ist aus Tab. VIII zu ersehen.

Tab. VIII. Erstreckung der Al-Hydridbanden.

Bande	Form I	Form II	Zahl der Linien		
			Form I	Form II	Zuwachs bei II
ε_1	fehlt	4066,3 —4070,2	—	5	5
ε_2	fehlt	4071,5 —4098,2	—	12	12
α_1	4241,05—4277,52	wie Form I	22	22	—
α_2	4241,19—4247,48	4241,19—4258,4	6	9	3
β	4259,50—4283,78	4259,50—4316,4	18	24	6
γ	4277,52—4325,91	4277,52—4352,8	13	17	4
δ_1	4353,12—4362,91	wie Form I	9	9	—
δ_2	4360,48—4369,52	4360,48—4395,7	7	13	6
δ_3	4354,77—4375,0	4354,77—4437,2	9	19	10
ζ	fehlt	4586,4 —4612,8	—	8	8
Total			84	138	54

Typus I kann man als die „gewöhnliche Form" der Al-Hydridbanden bezeichnen[1]); fast immer treten die Banden nur in dieser Form auf, zudem sind die Linien dieses Typus immer unter denen der andern Typen auch enthalten. Charakteristisch für diese Form ist die ungewöhnliche Tatsache, dass die γ-Bande mit grosser, nahezu unverminderter Intensität bis 4326 verläuft und hier scharf abbricht, während bei gleichmässiger Intensitätsabnahme noch weiterhin eine ganze Anzahl Linien zu erwarten wären. Die drei δ-Banden sind meist nur schwach, unscharf und von geringer Ausdehnung.

Typus II dagegen erscheint nur auf ganz wenigen Aufnahmen[2]) und kann deshalb als „seltene Form" bezeichnet werden. Er besitzt einen viel grössern Linienreichtum als I, bemerkenswert ist besonders ein Zuwachs an starken Linien bei den Banden β, γ, δ_2 und δ_3. Der Zuwachs an Linien, der insgesamt 54 beträgt, erfolgt nie am Anfang einer Bande, sondern stets am auslaufenden Ende. Überraschenderweise sind jedoch die neuen Linien nicht etwa eine schwache Erweiterung, sondern sie besitzen grosse Intensität, meist grössere als sogar der Anfang der Banden[3]).

[1]) Vgl. Taf. I, Fig. 4 und 5 a.
[2]) Vgl. Taf. I, Fig. 5 b.
[3]) Vgl. unten S. 85 ff., Tab. IX.

Bemerkenswert ist die weite Verlängerung der β-Bande, deren Fortsetzung neben der bei 4277 einsetzenden γ-Bande herläuft; diese ihrerseits setzt sich ohne jeglichen Intensitätssprung über ihr gewöhnlich scharf abgeschnittenes Ende bei 4326 hinaus fort; die stark verlängerten δ-Banden zeigen die Eigentümlichkeit, dass die stärkern Intensitäten überhaupt erst in der verlängerten Partie auftreten.

Neben dieser Verlängerung der Banden des Systems konnte ich in unterhalb und oberhalb gelegenen Partien noch weitere Banden finden, die nach ihrem Aussehen und Auftreten zweifellos auch zu Form II dieses Bandensystems gehören. Die zwei ε-Banden konnten nur auf zwei Aufnahmen bei grosser Stromstärke beobachtet werden; sie sind äusserst lichtschwach und offenbar nur infolge einer durch kontinuierlichen Grund erzeugten, unbeabsichtigten „Vorbelichtung" zur Wiedergabe gelangt. Von der ζ-Bande liegt sogar nur eine Aufnahme[1]) vor; auch sie ist sehr lichtschwach und in der Regel von Gruppe III der gewöhnlichen Al-Banden überlagert.

Form II bietet mit ihrem Linienreichtum der verschiedenen durcheinanderlaufenden Banden zunächst ein weniger leicht entwirrbares Bild als I; bei genügender Sichtung wirkt sie jedoch viel schöner, regelmässiger und besser durchgebildet. Daneben macht Form I viel mehr den Eindruck einer verkümmerten Form, bei der wichtige Partien der Banden fehlen.

Mit Form III bezeichne ich diejenigen Aufnahmen, die einen Übergang zwischen I und II darstellen und eine grössere Linienzahl als I besitzen; zur Entstehung von III sind offenbar die zur Erzeugung von II notwendigen Erregungsbedingungen nur in ungenügendem Masse verwirklicht. Eine prinzipielle Bedeutung ist daher dem nur durch wenige Aufnahmen vertretenen Typus III nicht beizulegen.

Bei dem auch nicht sehr wichtigen Typus IV zeigt die α_1-Bande bei 4251,29 einen Intensitätssprung, wobei die Intensität der Linien plötzlich auf weniger als die Hälfte sinkt, so dass von der Fortsetzung kaum mehr Spuren zu erkennen sind.

b) Entstehungsbedingungen und Ursprung der Aluminiumhydridbanden.

Den Angaben des vorangehenden Abschnitts über die äussern Bedingungen für das Auftreten der Al-Hydridbanden mögen hier noch einige Erweiterungen folgen. An Hand einer Reihe

[1]) Vgl. Taf. I, Fig. 5 b.

spezieller Aufnahmeserien habe ich untersucht, von welchen Partien des Lichtbogens die Banden emittiert werden, und dabei gefunden, dass sie ihre grösste Intensität an den Polen, in der Nähe der Elektroden, besitzen, und zwar besonders am positiven Pol, während sie in der Mitte oder in der Aureole des Bogens schwächer auftreten; besonders stark sind sie bei ganz kurzem Bogen.

Diese Versuchsbedingungen geben uns einige Anhaltspunkte über die elektrischen Eigenschaften des Trägers der Banden. Günstig ist grosse Stromstärke, besonders stark erscheinen die Banden bei ganz kurzem Bogen, wo wegen des geringen Querschnitts des leuchtenden Metalldampfbogens die Stromdichte, und wegen der kurzen Bogenlänge das Potentialgefälle viel grösser sind als in einem langen Bogen. Mit grösserer Intensität als in der Bogenmitte treten die Banden an den Polen auf, somit auch wieder in den Partien starken Potentialgefälles; gleichzeitig mit den Banden treten häufig die Al-Funkenlinien auf, die als ein Kennzeichen besonders starker elektrischer Erregung zu gelten haben. Dass beim Al Minimalspannung und Potentialgefälle ohnehin besonders gross sind, geht aus Untersuchungen von Langs (L. 75, 76) und Childs (L. 14) hervor[1]).

Da wir zudem aus Messungen Langbeins (L. 77, S. 37) wissen, dass gerade beim Al die Temperatur des Lichtbogens an den Polen besonders hoch ist und ca. 3400° abs. beträgt, so können wir als Hauptbedingungen für das Auftreten der Al-Hydridbanden somit bezeichnen: einerseits grosse Stromdichte und Stromstärke sowie starkes Potentialgefälle, andrerseits hohe Temperatur, allgemein gesagt also eine intensive thermische und elektrische Erregung und Ionisation der Moleküle.

Der Träger dieser Banden wird demnach nur schwer zum Leuchten angeregt, ist aber andrerseits sehr stabil und lässt sich auch bei starker Erregung nicht leicht in seine Bestandteile dissoziieren. Dieses Molekül steht somit im Gegensatz zu den meisten andern Bandenträgern; denn diese treten hauptsächlich in der Flamme und der Bogenaureole auf und verschwinden bei stärkerer Anregung sofort infolge Dissoziation der Moleküle. Das gewöhnliche Bandenspektrum des Al andrerseits bedarf zu seinem Auftreten auch nur geringer Anregung, vermag jedoch auch bei stärkerer Erregung der Dissoziation Widerstand zu leisten.

[1]) Vgl. auch Hagenbach, L. 41, S. 64.

Die oben aufgezählten Versuchsbedingungen und die Angaben über den Sitz der Banden sowie die daraus gezogenen Schlüsse gelten ganz allgemein für die vier Formen des Aussehens dieser Banden. Für die drei seltenern Formen konnte ich leider nicht eindeutig feststellen, ob ihr Auftreten an bestimmte differenziertere Bedingungen gebunden ist; die eruierten Bedingungen erwiesen sich stets als notwendig, jedoch nicht als hinreichend für diese Formen.

Für das Auftreten der besonders gut ausgebildeten Form II ist hohe Stromstärke von 8 bis 10 Ampere notwendig; besonders günstig sind Drucke von 10 bis 20 cm Hg. Überraschenderweise ist jedoch, soweit sich dies aus meinen wenigen Aufnahmen beurteilen lässt, nicht besonders grosses Potentialgefälle notwendig. Gerade die Aufnahme, die die Banden in ihrer grössten Ausdehnung und schönsten Ausbildung zeigt[1]), stellt die Aureole des Al-Bogens bei 10 Ampere Stromstärke und 14 cm Druck dar. Wenn man nicht eine durch das unruhige Brennen des Al-Bogens während der Expositionsdauer verursachte Verschiebung des Lichtbogens annehmen will, so müsste man schliessen, dass diejenigen Schwingungszustände des Bandenträgers, die zur Emission der einzig dem Typus II angehörenden verlängerten Bandenpartie führen, viel weniger stabil sind als die übrigen und deshalb nur in den Gebieten schwacher elektrischer Erregung der Dissoziation widerstehen können.

Einleuchtender als diese beiden Möglichkeiten, das Auftreten der Form II auf dieser Aufnahme zu erklären, erscheint mir jedoch eine dritte. Bekanntlich ist das im Handel erhältliche Al nicht chemisch rein, sondern enthält nach Krause (L. 74, S. 136) stets Verunreinigungen von Eisen, Silicium und andern Elementen[2]). Davon ist Eisen spektroskopisch am hartnäckigsten, denn von meinen 400 Al-Aufnahmen zeigen sämtliche die stärkern Eisenlinien, oft stärker als die Al-Linien — mit einer einzigen Ausnahme, eben gerade der in Frage stehenden Aufnahme der Form II der Banden[3]); diese lässt keine Spur von Eisenlinien erkennen, sondern enthält lediglich die gewöhnlichen und die Al-Hydridbanden, eine Galliumlinie und das gelbe Natriumduplet. Es liegt deshalb nahe, im Zusammentreffen dieser beiden sehr seltenen Erscheinungen, der seltenen Bandenform und des Fehlens von Eisenlinien, auf einer und derselben Aufnahme einen kausalen

[1]) Diese Aufnahme ist in Taf. I, Fig. 5b wiedergegeben.
[2]) Vgl. meinen spektroskopischen Nachweis von Verunreinigungen S. 44.
[3]) Vgl. Taf. I, Fig. 5 b.

Zusammenhang zu suchen, und anzunehmen, dass durch die Anwesenheit von Eisendampf im Al-Bogen gewöhnlich die Endpartien dieser Banden unterdrückt werden.

In rein experimenteller Hinsicht erhebt sich zunächst die Frage, wie es zu erklären ist, dass auf Hunderten von Aufnahmen des Al-Bogens Eisenlinien zu sehen sind, auf einer einzigen dagegen nicht. Im Lichtbogen wird in der Regel neben dem Al-Dampf auch Eisendampf vorhanden sein und zum Leuchten gelangen; da das Eisenspektrum sehr lichtstark ist, so genügt der Eisengehalt des Al von etwa einem Prozent vollkommen, um das Eisenspektrum neben dem des Al zur Geltung kommen zu lassen. Da aber die Al-Eisen-Legierung durchaus kein homogenes Gemisch ist, sondern die Eisenpartikelchen unregelmässig im Al eingestreut sind[1]), so ist es bei dem geringen Abbrand der Al-Elektroden wohl denkbar, dass gelegentlich während eines kurzen Moments der leuchtende Dampf gänzlich frei von Eisendampf und das emittierte Spektrum frei von Eisenlinien ist. Bei Momentaufnahmen des Spektrums würde man häufig solche eisenfreie Momente erwischen; da aber die Aufnahmen wenigstens 20 Sekunden erfordern, so ist es ein grosser Zufall, wenn während der ganzen Expositionsdauer gar kein Eisendampf zum Leuchten gelangt. Einem solchen Zufall ist nun offenbar diese während 40 Sekunden exponierte, eisenfreie Aufnahme zu verdanken.

Lassen sich auch alle rein empirischen Tatsachen in ein einheitliches Bild einordnen auf Grund der Vorstellung, dass die Emission der Bandenendpartien durch die Anwesenheit und das Leuchten des Eisendampfes unterdrückt wird, so dürfte es viel weniger leicht sein, einen physikalischen Vorgang zu finden, der diesen Einfluss qualitativ und quantitativ zu erklären vermag. Da mir die Lösung noch nicht gelungen ist, möchte ich hier lediglich einige Überlegungen anführen, die sich in diesem Zusammenhange aufdrängen.

Es ist bekannt, dass das Spektrum eines Gas- oder Dampfgemisches im Geisslerrohr nicht immer einfach aus einer Überlagerung der Spektren der einzelnen Gase besteht, sondern dass die Gase sich spektroskopisch beeinflussen können[2]). Ähnliche Erscheinungen habe ich auch am Lichtbogen beobachtet; so

[1]) Auf Mikrophotographien angeätzter Al-Schliffe, die die Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft Neuhausen Herrn Prof. Hagenbach zugestellt hat, lässt sich bei 120-facher resp. 1000-facher Vergrösserung der durchschnittliche Abstand zweier Eisenpartikelchen zu $^1/_{10}$ mm oder einem Bruchteil davon bestimmen.

[2]) Vgl. die Untersuchungen von Toussaint und Steubing (L. 104, 105) und von Merton und Barratt (L. 88, 89, 6).

treten gewisse Eisenlinien als Verunreinigung im Al-Bogen mit relativ viel grösserer Intensität auf als im Eisenbogen, während andere, benachbarte Eisenlinien im Al-Bogen schwach oder gar nicht sichtbar sind. Offenbar wirkt die Anwesenheit von Al-Dampf in der Lichtquelle günstig auf das Auftreten bestimmter, bevorzugter Eisenlinien.

Im hier zur Diskussion stehenden Falle handelt es sich nun um die Erscheinung, dass das Al-Hydridmolekül einer gewissen Folge regelmässiger Schwingungszustände (nämlich Rotationsquantensprünge) fähig ist, dass jedoch in Gegenwart von Eisendampf die Quantensprünge höherer Energie regelmässig unterdrückt werden. Die Annahme, dass etwa Eisen eine geringere Anregungsspannung besitze als Al-Hydrid, so dass die verfügbare Energie vollständig zur Anregung der Eisenlinien verwendet würde, trifft nicht zu; denn dann dürften unterhalb einer bestimmten Grenzwellenlänge keine Schwingungen des Al-Hydrids mehr auftreten, da diese höherer Frequenz und somit auch grösserer Energie entsprechen müssten, während in Wirklichkeit die Auslöschung immer nur in bestimmten, beschränkten Spektralpartien erfolgt.

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass überall an den Stellen, wo bei Form I ein plötzliches Abbrechen der regelmässig verlaufenden Al-Hydridbanden zu beobachten ist, sehr nahe mehr oder weniger starke Eisenlinien liegen[1]). Man könnte deshalb auch versucht sein, an eine Resonanzerscheinung zu denken. Falls man jedoch die Eisenlinien als anregende Linien auffassen wollte, so müssten als Resonanzlinien die nach längern Wellen und kürzerer Frequenz liegenden Linien gerade erscheinen und nicht ausgelöscht werden. Umgekehrt ist es nicht denkbar, dass Eisenlinien bestimmter Frequenz und Energie verstärkt werden durch die Energie von Bandenlinien geringerer Frequenz und Energie.

Während die angeführten Vorstellungen zu keiner Erklärung meiner Beobachtung führen, lässt sich vielleicht aus dem Prinzip der „Stösse zweiter Art“[2]) eine Deutung gewinnen. Im vorliegen-

[1]) Linie 4383,55, wohl die stärkste Linie des ganzen Eisenspektrums, markiert das Ende der δ-Banden; der abrupte Intensitätsabfall der γ-Bande bei 4325,91 koinzidiert fast genau mit der starken Eisenlinie 4325,78.

[2]) Als „Stösse zweiter Art“ bezeichnen Klein und Rosseland (L. 63) solche Zusammenstösse zwischen einem Atomsystem und einem freien Elektron, bei denen das gestossene Atom, ohne Strahlung auszusenden, aus einem Zustand grösserer in einen kleinerer Energie übergeht, wobei die frei werdende Strahlungsenergie in Translationsenergie umgewandelt wird. Franck (L. 31) und Cario (L. 13) haben in der Folge gezeigt, dass sich solche Stösse zweiter Art auch wirklich spektroskopisch nachweisen lassen. Vgl. auch die vorzügliche Zusammenfassung von Franck (L. 32).

den Falle kann man jedoch ohne eingehende Versuche keine definitiven Schlüsse ziehen. Denn man könnte im Prinzip wohl überhaupt jegliches scheinbare Verschwinden von Strahlungsenergie durch die Annahme von Stössen zweiter Art plausibel machen; einen Wert hat diese sehr allgemein gehaltene Erklärung deshalb nur, wenn sie durch experimentelle Beweise für den Einzelfall gestützt wird.

Es mag auch von Bedeutung sein, dass sich nicht nur Form II der Al-Hydridbanden und die Anwesenheit von Eisen im Lichtbogen auszuschliessen scheinen, sondern dass auch Form II nie gleichzeitig mit den Al-Funkenlinien, den Wasserstofflinien und mit Gasbanden auftritt. In Leuchtgas zeigen die Al-Hydridbanden Form II; doch ist es nicht ausgeschlossen, dass dabei der Überfluss an Wasserstoff eine Rolle spielt.

Das Problem der Form II und ihrer Entstehungsbedingungen kann hier nicht entschieden werden; den ganzen Erscheinungskomplex habe ich erst nach Abschluss meiner Aufnahmen konstatiert. Eine Lösung muss weitern Versuchen vorbehalten bleiben, bei denen vor allem Aufnahmen mit chemisch reinem Al solchen mit Eisenverunreinigung gegenüberzustellen sind; eventuell können auch Aufnahmen mit sehr kurzer Expositionsdauer oder mit eisenfreien Al-Salzen zum Ziele führen.

Die Entstehungsbedingungen für Form III sind ähnlich wie die für Form II, nur etwas weniger extrem. Die Formen III und IV konnten nur bei hohen Stromstärken von 9 bis 10 Ampere und in den elektrodennahen Partien oder in ganz kurzem Bogen beobachtet werden.

Es sind hier nun noch die Argumente für die, wenn auch nicht streng beweisbare, so doch plausible Hypothese zusammenzustellen, dass die hier behandelten Banden von einer Wasserstoffverbindung des Al, einem Al-Hydrid, emittiert werden.

Bei normalem Druck treten die Banden in Luft nicht auf, in Wasserstoff und in dem wasserstoffhaltigen Leuchtgas und Ammoniak dagegen mit grosser Intensität. Es liegt deshalb nahe, anzunehmen, dass im brennenden Lichtbogen die Wasserstoffmoleküle der umgebenden Atmosphäre eine chemische Verbindung mit den Al-Atomen des leuchtenden Metalldampfes eingehen, und dass die dabei entstehenden Al-Hydridmoleküle beim Leuchten dieses Bandenspektrum emittieren.

Etwas anders verhält sich dagegen der Vorgang in Luft von vermindertem Druck. Dass im Al-Bogen Wasserstoff vorhanden

ist, habe ich einwandfrei beobachtet, denn bei vermindertem Druck treten nicht nur die Balmerlinien, sondern auch das Viellinienspektrum des Wasserstoffs[1]) auf. Es lässt sich dies am ungezwungensten durch Freiwerden und Aufleuchten im Al okkludierten Wasserstoffs[2]) erklären; daneben besteht allerdings auch noch die Möglichkeit, dass der Wasserstoff durch Dissoziation des Wasserdampfs der Atmosphäre entsteht.

In Luft von vermindertem Druck geht somit der aus der Okklusion des Al oder der Dissoziation des Wasserdampfs frei werdende Wasserstoff eine Verbindung mit dem Metall ein. Um zu erklären, weshalb der Wasserstoff im Spektrum nur bei vermindertem Druck in Erscheinung tritt, sind vielleicht der Partialdruck und die freie Weglänge heranzuziehen; denn die Leuchtfähigkeit des Al-Hydrids beschränkt sich durchaus nicht auf verminderten Druck, da die Banden in wasserstoffhaltigen Atmosphären auch bei normalem Druck auftreten.

Zweifellos können die Banden nicht dem Al oder dem Wasserstoff allein zugeschrieben werden. Es lässt sich auch zeigen, dass nicht die physikalischen Eigenschaften des Wasserstoffs, vor allem sein ungewöhnlich grosses Wärmeleitvermögen, wesentlich sind für die Entstehung der Banden, sondern dass es sich um eine chemische Verbindung von Wasserstoff und Al handelt. Neben den rein experimentellen Argumenten, die auf das Al-Hydrid als den Träger der Banden hinweisen, wird im Schlusskapitel dieser Arbeit noch ein theoretischer Gedankengang namhaft gemacht werden, der für dieselbe Auffassung spricht.

c) Ausmessung der Aluminiumhydridbanden.

Tab. IX enthält die Ausmessung sämtlicher Linien der Al-Hydridbanden, und zwar in ihrer grössten Ausdehnung. Diese Banden werden nicht, wie die meisten übrigen, aus einer komplizierten Struktur mehrfacher Linien, sondern ausschliesslich aus einfachen Linien gebildet[3]). Gegenüber unsern bisherigen

[1]) S. unten S. 99f.

[2]) Nach Krause (L. 74, S. 16) vermag Al bei 900° viel Wasserstoff durch Okklusion aufzunehmen, und auch die Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft Neuhausen bestätigt, dass das von ihr dargestellte Al Wasserstoff in bedeutenden Mengen enthält.

[3]) In der vorläufigen Mitteilung über meine Untersuchung (L. 43, S. 303) findet sich die Angabe, dass einzelne Linien (nämlich in der β-Bande) aus Tripleten bestehen; die Nachprüfung hat nun ergeben, dass diese Erscheinung von den zwischen die Linien der β-Bande eingestreuten α_1-Linien vorgetäuscht ist.

Kenntnissen bedeutet meine Ausmessung eine Vermehrung der Linien von 73 auf 131.

Die grosse Mehrzahl der Messungen stammt von zwei Gitteraufnahmen II. Ordnung, die 4 resp. 5 mal durchgemessen wurden; die Mittelwerte daraus bilden den Grundstock von Tab. IX. Zur Erweiterung der Messungen in der Form II wurden ausserdem fünf Spektrographaufnahmen ausgemessen, wo wegen geringerer Dispersion die Messungen bedeutend weniger genau ausfallen. Besonders die neuen ε- und ζ-Banden sind deshalb nicht so genau bestimmt.

Angesichts der ungleichen Genauigkeit der einzelnen Messungen, die sich auch in der ungleichen Stellenzahl der Wellenlängen äussert, habe ich bei jedem einzelnen Werte den, meist mit Hilfe der Fehlerquadrate bestimmten, mittlern Fehler nach folgender Skala angegeben.

Bezeichnung	mittlerer Fehler
a	$<$ 0,01 AE
b	zwischen 0,01 und 0,02 AE
c	„ 0,02 „ 0,03 „
d	„ 0,05 „ 0,10 „
e	„ 0,1 „ 0,3 „
f	„ 0,3 „ 0,6 „
g	„ 0,6 „ 1,0 „

Die dritte und vierte Kolonne von Tab. IX enthalten die Mittelwerte sorgfältiger, okularer Intensitätsschätzungen, getrennt für die Formen I und II, so dass daraus die grossen Unterschiede zwischen den beiden Formen erkennbar werden. Fehlende Linien sind durch einen horizontalen Strich, diffuse Linien mit d bezeichnet.

Im Verlaufe dieser Untersuchung hat sich gezeigt, dass die Linienfolgen der Al-Hydridbanden gewissen Gesetzmässigkeiten unterworfen sind, die auf der Konstanz der Schwingungszahlendifferenzen höherer Ordnung beruhen. Die Einzelheiten dieser Zusammenhänge sollen weiter unten besprochen werden; doch wird bereits in der fünften Kolonne der Tab. IX die Zugehörigkeit zu den Bandenserien durch Buchstaben nach Tab. VII und VIII angegeben. In der sechsten Kolonne sind alle erstmals von mir gemessenen Linien durch ein „n“ als neu gekennzeichnet, die Kanten sind mit „K“ angegeben, mögen sie Konvergenzstellen oder einfach Bandenanfänge sein.

Tab. IX. Ausmessung der Al-Hydridbanden.

Wellenlänge	mittl. Fehler	Intensität Form I	Intensität Form II	Serienzugehörigkeit	Bemerkungen
ε-Bande					
4066,3	e	—	2,0 d	ε_1	n, K
4066,7	f	—	0,2 d	ε_1	n, interpol., da nicht deutlich messbar
4067,4	f	—	0,3 d	ε_1	n
4068,5	f	—	0,5 d	ε_1	n
4070,2	f	—	0,5 d	ε_1	n
4071,5	e	—	0,2	ε_2	n, K, von Fe 4071,75 beinahe verdeckt
4071,8	e	—	(0,5)	ε_2	n, interpol., da mit Fe 4071,75 koinzid.
4072,5	e	—	0,7	ε_2	n
4073,6	e	—	1,0	ε_2	n
4075,0	e	—	1,2	ε_2	n
4076,8	e	—	1,5	ε_2	n
4078,9	e	—	2,0	ε_2	n
4081,5	e	—	1,5	ε_2	n
4085,4	e	—	1,0	ε_2	n
4089,3	e	—	1,0	ε_2	n
4093,5	e	—	1,0	ε_2	n
4098,2	e	—	1,0	ε_2	n
α-Bande					
4241,048	a	4,0	4,0	α_1	n, K
4241,19	b	5,0	5,0	α_1, α_2	
4241,57	b	4,0	4,0	α_1	nicht deutlich getrennt
4241,64	b	3,0	3,0	α_2	n nicht deutlich getrennt
4242,173	a	4,0	3,5	α_1	
4242,444	a	3,0	3,0	α_2	n
4242,989	a	4,0	3,5	α_1	
4243,650	a	1,0	2,5	α_2	n
4243,982	a	4,0	3,5	α_1	
4245,149	a	4,0	3,5	α_1	nicht deutlich getrennt
4245,31	c	0,5	2,5	α_2	n nicht deutlich getrennt
4246,482	a	3,5	3,5	α_1	
4247,48	c	0,5	2,5	α_2	
4247,96	b	3,3	3,3	α_1	
4249,57	b	3,0	3,0	α_1	
4250,3	e	—	2,0 d	α_2	
4251,29	b	2,8	2,5	α_1	
4253,15	b	2,5	2,0	α_1	
4253,9	e	—	1,5 d	α_2	n
4255,12	b	2,0	1,5	α_1	
4257,20	b	1,5	1,0	α_1	
4258,4	e	—	0,1 d	α_2	n

Tab. IX. Ausmessung der Al-Hydridbanden (Forts.).

Wellenlänge	mittl. Fehler	Intensität Form I	Intensität Form II	Serienzugehörigkeit	Bemerkungen
β-Bande					
4259,50	c	2,0	2,0	α_1, β	n, K
4259,70	c	3,0	2,5	β	
4260,00	c	4,0	2,5	β	
4260,45	c	4,4	3,0	β	koinz. mit Fe 4260,48
4260,98	b	4,7	3,3	β	
4261,64	b	5,0	3,5	α_1, β	
4262,432	a	5,0	3,5	β	
4263,361	a	5,0	3,5	β	
4264,073	a	1,0	1,0	α_1	n
4264,441	a	5,0	4,0	β	
4265,678	a	5,0	4,0	β	
4266,553	a	1,5	1,5	α_1	n
4267,091	a	5,0	4,0	β	
4268,698	a	5,0	4,0	β	
4269,139	a	2,0	2,0	α_1	n
4270,523	a	5,3	4,0	β	
4271,820	a	2,5	3,0	α_1	n
4272,572	a	5,5	4,0	β	
4274,644	a	3,0	3,5	α_1	n
4274,89	b	5,5	4,5	β	
4277,52	b	6,0	5,0	α_1, β, γ	
γ-Bande					
4280,453	a	4,0	5,5	β	
4280,60	b	3,0	3,5	γ	n (K)
4283,780	a	4,0	5,0	β, γ	
4287,08	b	3,5	4,0	γ	
4287,57	b	—	4,0	β	
4290,54	b	3,5	3,0	γ	
4291,85	c	—	4,0	β	
4294,15	b	3,5	4,0	γ	
4296,79	c	—	4,0	β	
4297,97	b	3,5	4,0	γ	
4301,97	b	3,5	4,0	γ	
4302,25	d	—	3,0	β	
4306,19	b	3,5	4,0	γ	
4309,0	f	—	1,5 d	β	n
4310,67	b	3,3	4,0	γ	
4315,41	b	3,0	4,0	γ	
4316,4	g	—	0,5 d	β	n
4320,48	b	2,5	4,0	γ	
4325,91	b	2,0	3,8	γ	
4331,8	d	—	3,6	γ	
4338,2	e	—	3,5	γ	
4345,1	e	—	3,5	γ	
4352,8	e	—	3,0	γ	n

Tab. IX. Ausmessung der Al-Hydridbanden (Schluss).

Wellenlänge	mittl. Fehler	Intensität Form I	Intensität Form II	Serienzugehörigkeit	Bemerkungen
δ-Bande					
4353,12	a	1,5	3,0	δ_1	K
4353,27	a	1,0	2,5	δ_1	
4353,42	a	1,0	2,0	δ_1	
4354,07	b	1,0	2,0	δ_1	
4354,77	b	0,1	0,1	δ_3	n
4355,07	b	1,0	2,5	δ_1	
4355,71	a	0,1	0,1	δ_3	n
4356,44	a	0,5	2,5	δ_1	
4357,47	a	0,1	0,1	δ_3	n
4358,14	a	0,5	1,5 d	δ_1	
4359,81	b	0,5	0,5	δ_3	n
4360,30	c	0,1	0,1	δ_1	n
4360,48	b	1,0	2,5	δ_2	K
4361,10	b	2,0	2,5	δ_2	
4362,07	b	2,2	2,5	δ_2	
4362,27	b	0,1	0,5	δ_3	n
4362,91	b	0,1	0,1	δ_1	n
4363,38	b	2,5	2,5	δ_2	
4365,04	b	2,2	3,0	δ_2, δ_3	
4367,08	b	2,0	3,0	δ_2	
4368,04	b	0,5	0,5 d	δ_3	
4369,52	b	1,5	3,5	δ_2	
4371,36	b	1,0	1,0 d	δ_3	
4372,3	d	—	3,5	δ_2	
4375,0	d	1,0	1,0 d	δ_3	
4376,0	d	—	3,5	δ_2	
4379,2	d	—	2,0 d	δ_3	
4379,9	d	—	3,5	δ_2	
4383,6	d	—	3,0 d	δ_3	n
4384,4	e	—	3,0	δ_2	n
4388,2	e	—	2,5 d	δ_3	
4390,0	e	—	2,5 d	δ_2	n
4393,3	e	—	2,5	δ_3	
4395,7	f	—	1,0 d	δ_2	n
4399,0	e	—	2,5	δ_3	
4404,9	e	—	2,5	δ_3	n
4412,2	e	—	2,0	δ_3	n
4419,8	e	—	1,5	δ_3	n
4427,9	f	—	0,6 d	δ_3	n
4437,2	f	—	0,3 d	δ_3	n
ζ-Bande					
4586,4	e	—	0,5	ζ	n, K
4588,7	e	—	0,5	ζ	n
4591,3	e	—	0,8	ζ	n
4594,2	e	—	(0,9)	ζ	n, interpol., da durch Al-Kante 4593,84 verdeckt
4597,5	e	—	1,0	ζ	n
4601,6	e	—	1,5	ζ	n
4606,6	e	—	1,0	ζ	n
4612,8	e	—	0,5	ζ	n

d) Die Intensitätsverhältnisse der Al-Hydridbanden.

Die verschiedenen Einzelbanden sind ganz ungleich stark; am stärksten und am leichtesten sichtbar sind β und γ, sowie die Hauptpartie der α-Bande. Bedeutend schwächer, auch weniger scharf, sind die δ-Banden, weitaus am schwächsten ε und ζ.

Innerhalb der Einzelbanden liegen die stärksten Linien nicht am Anfang, sondern gegen die Mitte zu. Scheinbare Sprünge im kontinuierlichen Intensitätsverlauf erweisen sich nicht als Störungsstellen im Sinne der neuern Bandentheorie, sondern sind durch Koinzidenz zweier Linien vorgetäuscht.

Weitere Angaben über die Intensitätsverhältnisse stehen in den vorangehenden Abschnitten sowie in Tab. IX. Ein gemeinsames Gesetz über den Intensitätsverlauf in den Einzelbanden habe ich nicht finden können.

3. Die Gesetzmässigkeiten der Aluminiumhydridbanden.

a) Frühere Untersuchungen.

Von den vier Autoren, die die Al-Hydridbanden beobachtet und ausgemessen haben, befasst sich nur Miss Howson (L. 54) mit ihren Gesetzmässigkeiten. Sie stellt fest, dass für die α-, γ- und δ-Bande ihrer Bezeichnung die zweiten, für die β-Bande erst die dritten Differenzen der Wellenlängen (nicht der Schwingungszahlen) angenähert konstant sind.

Leider enthält nun aber diese Untersuchung einige Mängel, die den Wert der Formeldarstellung nahezu illusorisch machen. Eine Nachrechnung an Hand der Messungen von Howson ergibt nämlich, dass die zweiten resp. dritten Differenzen ihres Materials durchaus nicht konstant sind, sondern innerhalb weiter Grenzen, sogar positiver und negativer Werte, unregelmässig variieren. Offenbar ist zudem bei ihr in Tab. I oder II eine unrichtige Zahlenreihe zur Drucklegung gelangt, und so ganz uneinheitliches, fehlerhaftes Material miteinander veröffentlicht worden.

Bedenklicher als diese Ungenauigkeiten ist jedoch ein Fehler Howsons, der eine ungenügende Kenntnis der algebraischen Eigenschaften der verwendeten Formeln verrät. Wenn sie für die α- und γ-Bande den Wert des Koeffizienten des Gliedes dritten Grades angibt, so steht dies im Widerspruch mit ihrer textlichen Aussage, dass bei diesen Banden schon die zweiten Differenzen konstant sind; denn in diesem Falle müsste der Koeffizient des kubischen Gliedes verschwinden. Die Gesetze für die ana-

lytische Formeldarstellung und für die Reihenbildung sind eben miteinander verknüpft.

b) Eigene Untersuchungen.

Da die einzelnen Banden dieses Systems durchaus nicht einheitlich und gleichmässig gebaut sind, können ihre Gesetzmässigkeiten nicht in ihrer Gesamtheit, sondern nur an einigen Beispielen besprochen werden. Als Grundlage dafür dient Tab. X, die in der ersten Kolonne die den Linien zugeordneten Laufzahlen, in der zweiten die auf Hundertstel AE abgerundeten Wellenlängen nach Tab. IX, in der dritten Kolonne die auf Vakuum reduzierten[1]) Schwingungszahlen enthält; die folgenden Kolonnen bieten die ersten, zweiten und dritten Differenzen, sowie Angaben über den mutmasslichen Fehler dieser Schwingungszahlen. Den Berechnungen liegt die vollkommener ausgebildete Form II der Banden zu Grunde.

In allen Banden dieses Systems wachsen von der Kante weg gegen Rot die Abstände der Linien, die Schwingungszahlendifferenzen bilden also eine zunehmende Reihe; jedoch sind die zweiten Differenzen noch nicht konstant, sondern erst diejenigen dritter, vierter oder noch höherer Ordnung. Da meine eingehenden Berechnungen nicht zu einheitlichen und befriedigenden Resultaten geführt haben, will ich deren Einzelheiten hier nicht diskutieren, sondern nur die Endergebnisse kurz anführen[2]).

Es wurde bei jeder einzelnen Bande geprüft, durch welche analytische Formel sie sich am besten darstellen lasse; stets handelt es sich dabei um den Anfang einer Potenzreihe nach Formel 7, die mit dem Gliede dritten, vierten oder höhern Grades abbricht. Die auf den S. 58 ff. entwickelten Formeln zur Bestimmung der Konstanten der Gleichungen lassen sich nur anwenden, wenn es sich um strenge arithmetische Reihen ohne Abweichungen und Fehler handelt, da bei höhern Differenzen die Messfehler viel stärker ins Gewicht fallen und zu unbrauchbar falschen Werten führen. Es blieb deshalb hier nichts anderes übrig, als die Konstanten aus vier resp. fünf sorgfältig ausgesuchten, linearen Gleichungen nach den gewöhnlichen Regeln der Algebra zu bestimmen.

[1]) Vgl. S. 64, Anm. 2.

[2]) Die Einzelheiten dieser Berechnungen sind in der ausführlichen Fassung dieser Dissertation eingehend behandelt. Es wird dort an einigen Beispielen auch gezeigt, dass die grossen Schwankungen der Differenzen höherer als zweiter Ordnung schon durch ganz kleine Messfehler erklärt werden können, und dass es sich deshalb empfiehlt, stets auch die Messgenauigkeit zu berücksichtigen.

Tab. X. Schwingungszahlen der Al-Hydridbanden (Nach Messungen).

Laufzahl m	Wellenlänge in Luft	Schwingungszahl im Vakuum	erste Diff.	zweite Diff.	dritte Diff.	wahrsch. Fehler
α-Bande						
30	4258,4	23 476,60				1,6
29	4253,9	23 501,43	−24,83	4,93		1,6
28	4250,3	23 521,33	−19,90	4,29	0,64	1,6
27	4247,48	23 536,94	−15,61	3,58	0,71	0,16
26	4245,31	23 548,97	−12,03	2,82	0,76	0,16
25	4243,65	23 558,18	−9,21	2,49	0,33	0,05
24	4242,44	23 564,90	−6,72	2,28	0,21	0,05
23	4241,64	23 569,34	−4,44	1,94	0,34	0,11
22	4241,19	23 571,84	−2,50	1,72	0,22	0,11
21	4241,05	23 572,62	−0,78	1,56	0,16	0,05
20	4241,19	23 571,84	0,78	1,33	0,23	0,11
19	4241,57	23 569,73	2,11	1,22	0,11	0,11
18	4242,17	23 566,40	3,33	1,23	−0,01	0,05
17	4242,99	23 561,84	4,56	0,93	0,30	0,05
16	4243,98	23 556,35	5,49	1,00	−0,07	0,05
15	4245,15	23 549,86	6,49	0,89	0,11	0,05
14	4246,48	23 542,48	7,38	0,82	0,07	0,05
13	4247,96	23 534,28	8,20	0,71	0,11	0,11
12	4249,57	23 525,37	8,91	0,60	0,11	0,11
11	4251,29	23 515,86	9,51	0,78	−0,18	0,11
10	4253,15	23 505,57	10,29	0,59	0,19	0,11
9	4255,12	23 494,69	10,88	0,59	0,00	0,11
8	4257,20	23 483,22	11,47	1,21	−0,62	0,11
7	4259,50	23 470,54	12,68	−0,90	2,11	0,5?
6	4261,64	23 458,76	11,78	1,59	−2,49	0,11
5	4264,07	23 445,39	13,37	0,25	1,34	0,05
4	4266,55	23 431,77	13,62	0,59	0,34	0,05
3	4269,14	23 417,56	14,21	0,48	0,11	0,05
2	4271,82	23 402,87	14,69	0,74	−0,26	0,05
1	4274,64	23 387,44	15,43	0,32	0,42	0,05
0	4277,52	23 371,69	15,75			0,11
β-Bande						
1	4259,50	23 470,54				0,16
2	4259,70	23 469,44	1,10	0,55		0,16
3	4260,00	23 467,79	1,65	0,83	0,28	0,16
4	4260,45	23 465,31	2,48	0,44	−0,39	0,16
5	4260,98	23 462,39	2,92	0,71	0,27	0,11
6	4261,64	23 458,76	3,63	0,72	0,01	0,11
7	4262,43	23 454,41	4,35	0,76	0,04	0,05
8	4263,36	23 449,30	5,11	0,83	0,07	0,05
9	4264,44	23 443,36	5,94	0,87	0,04	0,05
10	4265,68	23 436,55	6,81	0,93	0,06	0,05
11	4267,09	23 428,81	7,74	1,10	0,17	0,05
12	4268,70	23 419,97	8,84	1,14	0,04	0,05
13	4270,52	23 409,99	9,98	1,25	0,11	0,05
14	4272,57	23 398,76	11,23	1,46	0,21	0,05
15	4274,89	23 386,07	12,69	1,69	0,23	0,11
16	4277,52	23 371,69	14,38	1,61	−0,08	0,11
17	4280,45	23 355,70	15,99	2,16	0,55	0,05
18	4283,78	23 337,55	18,15	2,53	0,37	0,05
19	4287,57	23 316,87	20,68	2,56	0,03	0,11
20	4291,85	23 293,63	23,24			0,16

Tab. X. Schwingungszahlen der Al-Hydridbanden (Forts.).

Laufzahl m	Wellenlänge in Luft	Schwingungszahl im Vakuum	erste Diff.	zweite Diff.	dritte Diff.	wahrsch. Fehler
β-Bande			—	—	—	
19	4287,57	23 316,87				0,11
			23,24			
20	4291,85	23 293,63		3,54	0,98	0,16
			26,78		−0,80	
21	4296,79	23 266,85		2,74	4,13	0.16
			29,52			
22	4302,25	23 237,33		6,87	−3,50	0,54
			36,39			
23	4309,0	23 200,94		3,37		3,24
			39,76			
24	4316,4	23 161,18				5,4
γ-Bande			+	—	+	
0	4277,52	23 371,69				0,11
			16,81			
— 1	4280,60	23 354,88		0,57		0,11
			17,38		0,01	
— 2	4283,78	23 337,50		0,58	0,26	0,05
			17,96			
— 3	4287,08	23 319,54		0,84	−0,05	0,11
			18,80			
— 4	4290,54	23 300,74		0,79	0,30	0,11
			19,59			
— 5	4294,15	23 281,15		1,09	−0,14	0,11
			20,68			
— 6	4297,97	23 260,47		0,95	0,18	0,11
			21,63			
— 7	4301,97	23 238,84		1,13	0,23	0,11
			22,76			
— 8	4306,19	23 216,08		1,36	−0,01	0,11
			24,12			
— 9	4310,67	23 191,96		1,35	0,36	0,11
			25,47			
—10	4315,41	23 166,49		1,71	0,20	0,11
			27,18			
—11	4320,48	23 139,31		1,91	0,42	0,11
			29,09			
—12	4325,91	23 110,22		2,33	0,28	0,11
			31,42			
—13	4331,8	23 078,80		2,61	−0,05	0,53
			34,03			
—14	4338,2	23 044,77		2,56	1,54	1,6
			36,59			
—15	4345,1	23 008,18		4,10		1,6
			40,69			
—16	4352,8	22 967,49				1,6
δ_1-Bande			—	—		
1	4353,27	22 965,01				0,05
			−0,79			
2	4353,12	22 965,80		2,37		0,05
			1,58			
3	4353,42	22 964,22		1,85		0,05
			3,43			
4	4354,07	22 960,79		1,84		0,11
			5,27			
5	4355,07	22 955,52		1,94		0,11
			7,21			
6	4356,44	22 948,31		1,74		0,05
			8,95			
7	4358,14	22 939,36		2,41		0,05
			11,36			
8	4360,30	22 928,00		2,36		0,16
			13,72			
9	4362,91	22 914,28				0,11
δ_2-Bande			—	—		
1	4360,48	22 927,05				0,11
			3,26			
2	4361,10	22 923,79		1,83		0,11
			5,09			
3	4362,07	22 918,70		1,85		0,11
			6,94			
4	4363,38	22 911,76		1,77		0,11
			8,71			
5	4365,04	22 903,05		1,98		0,11
			10,69			
6	4367,08	22 892,36		2,09		0,11
			12,78			
7	4369,52	22 879,58		1,77		0,11
			14,55			
8	4372,3	22 865,03		4,77		0,52
			19,32			
9	4376,0	22 845,71		1,02		0,52
			20,34			
10	4379,9	22 825,37		3,08		0,52
			23,42			
11	4384,4	22 801,95		5,66		1,56
			29,08			
12	4390,0	22 772,87		0,44		1,56
			29,52			
13	4395,7	22 743,35				3,12

Tab. X. Schwingungszahlen der Al-Hydridbanden (Schluss).

Laufzahl m	Wellenlänge in Luft	Schwingungszahl im Vakuum	erste Diff.	zweite Diff.	dritte Diff.	wahrsch. Fehler
δ_3-Bande			—	—		
1	4354,77	22 957,05				0,10
			4,95			
2	4355,71	22 952,10		4,32		0,05
			9,27			
3	4357,47	22 942,83		3,04		0,05
			12,31			
4	4359,81	22 930,52		0,62		0,10
			12,93			
5	4362,27	22 917,59		1,61		0,10
			14,54			
6	4365,04	22 903,05		1,18		0,10
			15,72			
7	4368,04	22 887,33		1,66		0,10
			17,38			
8	4371,36	22 869,95		1,64		0,10
			19,02			
9	4375,0	22 850,93		2,89		0,10
			21,91			
10	4379,2	22 829,02		1,00		0,52
			22,91			
11	4383,6	22 806,11		0,99		0,52
			23,90			
12	4388,2	22 782,21		2,54		1,56
			26,44			
13	4393,3	22 755,77		3,04		1,56
			29,48			
14	4399,0	22 726,29		1,00		1,56
			30,48			
15	4404,9	22 695,81		7,06		1,56
			37,54			
16	4412,2	22 658,27		1,41		1,56
			38,95			
17	4419,8	22 619,32		2,42		1,56
			41,37			
18	4427,9	22 577,95		5,94		3,1
			47,31			
19	4437,2	22 530,64				3,1
ε_1-Bande			—	—	—	
1	4066,3	24 585,7				1,8
			2,4			
2	4066,7	24 583,3		1,8		3,6
			4,2		0,7	
3	4067,4	24 579,1		2,5		3,6
			6,7		1,0	
4	4068,5	24 572,4		3,5		3,6
			10,2			
5	4070,2	24 562,2				3,6
ε_2-Bande			—	—	—	
1	4071,5	24 554,3				1,8
			1,8			
2	4071,8	24 552,5		2,4		1,8
			4,2		0,0	
3	4072,5	24 548,3		2,4		1,8
			6,6		−0,6	
4	4073,6	24 541,7		1,8		1,8
			8,4		0,7	
5	4075,0	24 533,3		2,5		1,8
			10,9		−0,8	
6	4076,8	24 522,4		1,7		1,8
			12,6		1,3	
7	4078,9	24 509,8		3,0		1,8
			15,6		4,8	
8	4081,5	24 494,2		7,8		1,8
			23,4		−7,9	
9	4085,4	24 470,8		−0,1		1,8
			23,3		1,9	
10	4089,3	24 447,5		1,8		1,8
			25,1		1,1	
11	4093,5	24 422,4		2,9		1,8
			28,0			
12	4098,2	24 394,4				1,8
ζ-Bande			—	—	—	
1	4586,4	21 797,9				1,4
			10,9			
2	4588,7	21 787,0		1,5		1,4
			12,4		−0,2	
3	4591,3	21 774,6		1,3		1,4
			13,7		0,6	
4	4594,2	21 760,9		1,9		1,4
			15,6		1,9	
5	4597,5	21 745,3		3,8		1,4
			19,4		0,4	
6	4601,6	21 725,9		4,2		1,4
			23,6		1,3	
7	4606,6	21 702,3		5,5		1,4
			29,1			
8	4612,8	21 673,2				1,4

Der Versuch, z. B. die besonders gut durchgebildete β-Bande durch eine Gleichung dritten Grades darzustellen, hat eine ungenügende Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ergeben. Wohl werden die vier Linien, auf denen die Konstantenberechnung basiert, durch die Formel genau dargestellt; in den Zwischenbereichen jedoch erhält man Abweichungen, die nicht zufällig verteilt sind, sondern einen systematischen Gang zeigen. Zwischen je zwei Nullstellen besitzen sie ein einheitliches Vorzeichen, das beim Übergarg über die Nullstelle wechselt. Auch die Beträge der Abweichungen sind so, dass sie eine sinusartige, um die Nullage pendelnde Wellenlinie bilden. Aus diesem systematischen Verlauf können wir ersehen, dass die Kurve der Schwingungszahlen eine Krümmung höherer Ordnung besitzt und eine Gleichung höhern Grades befolgt, als in der Formel angenommen wird.

Infolgedessen lässt sich die β-Bande durch eine Gleichung vierten Grades bedeutend besser darstellen als durch eine dritten Grades. Doch zeigt auch hier noch die Reihe der Abweichungen den systematischen Gang einer Sinuswelle, nur sind, entsprechend dem geringern Abstand der Nullstellen, Periode und Amplitude der Welle verkleinert. Also besitzt die Kurve der Schwingungszahlen eine noch kompliziertere Krümmung und wird durch eine Gleichung höhern als vierten Grades dargestellt; dabei kann es sich nicht etwa nur um eine reine Interpolationsformel ohne physikalischen Sinn handeln, weil sonst die Abweichungen regellos verteilt sein müssten[1]).

Ähnlich wie die β-Bande lassen sich auch die übrigen Banden nicht durch eine quadratische Formel wiedergeben, sondern nur durch eine höhern Grades. Doch lassen schon die Differenzenreihen niederer Ordnung den allgemeinen Verlauf der Banden erkennen, so dass die oben durchgeführte Scheidung in die einzelnen Bandenserien zweifellos richtig ist.

In der α-Bande sind zwischen die offensichtlich gesetzmässig liegenden Linien der Hauptpartie noch schwächere Linien eingelagert. Deren Einordnung ist mir durch Fortsetzung der Differenzenreihen in Tab. X gelungen; danach besitzt die Kurve der Schwingungszahlen ein Maximum bei der Kante, setzt sich aber darüber hinaus fort in den schwachen Linien, die ich mit α_2-Bande bezeichne. In gleicher Weise lassen sich die zwischen die β-Bande eingestreuten Linien als Fortsetzung der α-Bande

[1]) Der Versuch, die β-Bande im Sinne der modernen Bandentheorie in einen positiven und einen negativen Zweig aufzuspalten, ergibt keine bessere Übereinstimmung.

deuten. Die Linie 4277,52, die das Endglied der α-Bande und das Anfangsglied der γ-Bande bildet und ausserdem der β-Bande angehört, hat nicht nur die grösste Intensität des ganzen Systems, sondern nimmt auch sonst eine singuläre Stellung ein; unterhalb bilden die zweiten Differenzen der Schwingungszahlen eine abnehmende, oberhalb eine wachsende Reihe. Auch an der Ungleichheit der Konstanten in der analytischen Darstellung (vgl. Tab. XI) sieht man, dass die γ-Bande nicht die strenge Fortsetzung der α-Bande ist.

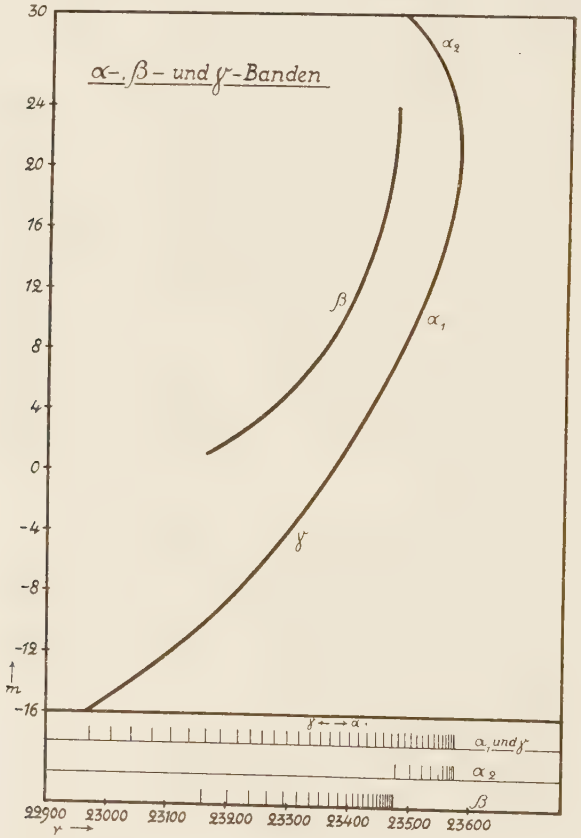


Fig. 6. α-, β- und γ-Banden.

Die Zuteilung der Linien zu den einzelnen Partien der α-γ- und der β-Bande ersieht man aus der graphischen Darstellung der Fig. 6, wo die Schwingungszahlen als Abszissen und die Laufzahlen als Ordinaten aufgetragen sind. Ausser den Kurven sind

unten die Bandenlinien auf drei horizontalen Achsen in der Skala der Schwingungszahlen angeordnet; schiebt man die drei Reihen vertikal ineinander, so erhält man das wirkliche, unübersichtliche Aussehen der Banden, transformiert in Schwingungszahlen. In dieser Darstellung sieht man deutlich, dass die Kante nicht eine singuläre Stelle ist, sondern lediglich eine zufällige Häufungsstelle, die einem Extrem der Kurve entspricht.

Das Liniengewirre der δ-Gruppe ist bedeutend komplizierter, als die frühern Ausmessungen ahnen lassen. Meine Einordnung der 41 Linien in drei teilweise durcheinanderlaufende Serien ersieht man aus Fig. 7, die abgesehen von der entgegengesetzten Numerierung und Lagerung der Banden gleich gezeichnet ist wie Fig. 6.

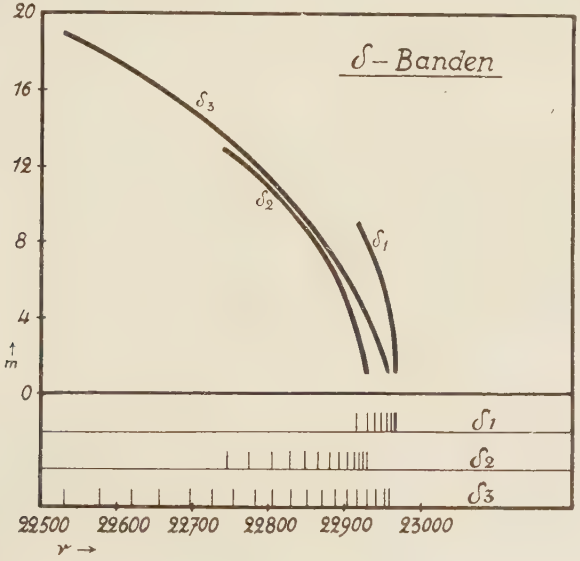


Fig. 7. Die drei δ-Banden.

Die drei δ-Banden lassen sich innerhalb der Messfehler durch Gleichungen dritten Grades darstellen, doch sind die Konstanten für die drei Banden nicht nur dem Betrage, sondern sogar dem Vorzeichen nach ganz ungleich. Es scheint mir übrigens auf Grund von Fig. 7 nicht ausgeschlossen, dass δ_1 und δ_3 als positiver und negativer Zweig einer einzigen Bande mit der Kante 22965,80 und einer Nullstelle bei etwa 22961 aufzufassen sind; bei den beträchtlichen Schwankungen in der δ_3-Bande versagt jedoch eine rechnerische Prüfung.

Auch die ε_1-, die ε_2- und die ζ-Bande lassen sich durch Gleichungen dritten Grades darstellen. Bei ε_1 fällt der kleine Wert von C auf. Bei ε_2 ist die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung nicht befriedigend; es rührt dies von der Ungenauigkeit der Messungen her, was man durch geeignete Verschiebung der Schwingungszahlen innerhalb der Fehlergrenzen zeigen kann.

Tab. XI enthält eine Zusammenstellung der Konstanten der Gleichungen nach Formel 7, durch die die einzelnen Banden des Al-Hydridsystems sich darstellen lassen; ausserdem sind die Anzahl der Linien und der mittlere Betrag der Abweichungen zwischen Formel und Beobachtung beigefügt.

Tab. XI. Konstanten der Formeldarstellung der Al-Hydridbanden.

Bande	A	B	C	D	E	Anz. d. Linien	mittl. Abweichg.
α	23 371,000	16,7479	−0,42118	0,013597	0,000465	31	± 0.47
β	23 470,381	0,6560	−0,51713	0,020305	−0,000912	24	0.17
γ	23 371,690	16,4905	0,29152	0,003912	−0,000723	17	0,25
δ_1	22 963,936	2,5512	−0,78475	−0,012417	—	9	0.14
δ_2	22 930,163	−2,0571	−0,49361	−0,035607	—	13	0.45
δ_3	22 969,303	−7,6060	−0,46226	−0,017726	—	19	1,35
ε_1	24 587,197	−1,329	−0,0265	−0,1415	—	5	0,0
ε_2	24 553,512	1,946	−1,1481	−0,0099	—	12	0.7
ζ	21 810,143	12,894	0,8196	0,1685		8	0,15

Zusammenfassend können wir über die Al-Hydridbanden folgendes feststellen: Ganz im Gegensatz zu den meisten Bandensystemen lassen diese Banden fast keine gemeinsamen Züge erkennen. Während die stärksten und bestausgebildeten Banden nur durch eine Gleichung von höherm als viertem Grade streng wiedergegeben werden[1]), reicht für andere eine Gleichung dritten oder vierten Grades aus. Die entsprechenden Konstanten sind nicht nur für die einzelnen Banden ganz verschieden, sondern haben teilweise sogar ungleiches Vorzeichen, was beträchtlichen Unterschieden in den Krümmungsverhältnissen der Kurven entspricht.

Ganz ungleich ist auch das Verhalten der einzelnen Banden hinsichtlich der Kantenbildung. Eine richtige Kante, die

[1]) Wenn auch hier bei der Darstellung durch eine Gleichung vierten Grades die Abweichungen im Mittel klein sind, so zeigt doch ihr systematischer Gang, dass im Prinzip nur eine Gleichung höhern Grades genügt, deren Konstanten ich nicht berechnet habe.

sich geometrisch als Maximum einer beidseitig fortgesetzten Kurve darstellt (vgl. Fig. 6 und 7), haben nur die α- und die δ_1-Bande. Gerade bis zum Kurvenmaximum, also bis zur Kante, lassen sich die beiden ε-Banden verfolgen, während die β- und die δ_2-Bande eine Linie vor dem Maximum abbrechen, was man durch Fortsetzen der Differenzenreihen leicht erkennen kann. Auch bei der δ_3-Bande fehlt der Anfang, falls man sie nicht als negativen Zweig der δ_1-Bande auffasst. Die γ-Bande besitzt keinerlei Häufungsstelle, sondern bildet die Fortsetzung der α-Bande. Auch die ζ-Bande hat keine Kante, im Gegenteil sieht man bei der rechnerischen Fortsetzung der Differenzenreihen, dass bei einer Verlängerung der Bande über ihre erste Linie hinaus die Abstände der Linien nicht kleiner, sondern wieder grösser werden müssten. Gerade bei der ersten beobachteten Linie besitzt

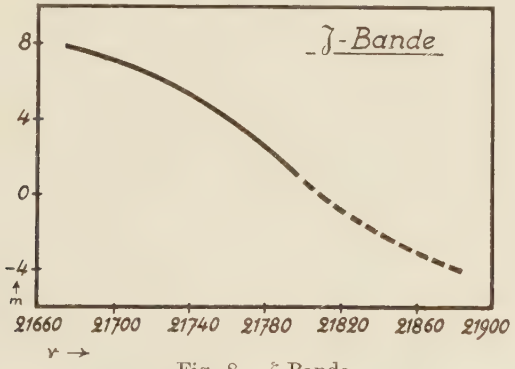


Fig. 8. ζ-Bande.

die Kurve einen Wendepunkt, was man aus Fig. 8 ersehen kann, wo die beobachteten Linien durch eine ausgezogene, die rechnerisch extrapolierten durch eine gestrichelte Kurve verbunden sind.

Bei dieser Ungleichmässigkeit der einzelnen Al-Hydridbanden, und da zudem die Kanten teilweise überhaupt fehlen, ist es unmöglich, ein Gesetz für die Kantenfolge dieses Bandensystems aufzustellen.

III. Kapitel: Weitere Banden im Aluminiumspektrum.

1. Die Gasbanden des Aluminiumbogens.[1])

Neben den Banden des Al und des Al-Hydrids treten im Al-Bogen auch noch eine Reihe weiterer Banden auf, die von der

[1]) Dieser Abschnitt bildet nur einen knappen Auszug meiner Untersuchungsergebnisse; für Einzelheiten vgl. die unverkürzte Fassung.

umgebenden Atmosphäre herrühren. Unter vermindertem Druck sind diese Gasspektren besonders kräftig und häufig stärker als die Al-Banden selbst. Im Al-Bogen treten, wenn er in einer Atmosphäre von nicht speziell gereinigter oder getrockneter Luft brennt, die folgenden Gasbanden auf.

1. Die sogenannten Cyanbanden sind in ihrer stärksten Partie im Al-Bogen fast stets zu sehen, besonders stark bei geringem Druck. Da ich in der III. Gruppe 4216 auf meinen Aufnahmen deutlich sechs scharfe Kanten erkennen konnte, während die sechste Kante bis jetzt nur von Kayser und Runge (L. 60) gemessen und zudem als fraglich bezeichnet wurde, habe ich die sechs Kanten mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,02 AE ausgemessen und dafür folgende Werte gefunden:

4215,98	4180,87	4158,06
4197,09	4167,64	4152,31

2. Von den Stickstoffbanden des positiven Pols habe ich auf meinen Aufnahmen die zweite und dritte Gruppe nach Deslandres' Einteilung beobachten können, und zwar die zweite Gruppe stets nur am positiven Pol und bei etwa 1 cm Hg, die dritte dagegen bei Atmosphärendruck. Im Funken mit Selbstinduktion und Kapazität treten beide Gruppen deutlich auf.

Eine eigentümliche, sehr starke Häufungsstelle im Gebiete dieser Banden[1]), die ich weder auf den Reproduktionen noch in den Ausmessungen anderer Autoren[2]) habe finden können, liegt auf allen meinen Aufnahmen dieses Gebietes (in Luft von 1 cm Hg und bei 7 bis 10 Amp.) an der Stelle 3360,06 AE. Ihre Linien sind stärker und liegen viel dichter als in der Kante 3371,14; erst weiter gegen Violett von etwa 3340 ab kann man die bekannte Tripletstruktur der Stickstoffbanden erkennen. Auch oberhalb der Kante 3371 verlaufen gegen Rot zwei deutliche Tripletserien, die eine von schwachen, die andere von starken Linien. Ausserhalb des Liniengewirres zwischen der Kante 3371 und der Häufungsstelle 3360 verlaufen somit nach Rot und nach Violett Tripletserien, die in der Hauptsache ganz gleich gebaut sind und sich spiegelbildlich verhalten; es scheint sich demnach um die bisher in der Spektroskopie unbekannte Erscheinung symmetrischer Serien zu handeln. Verschiedene Kriterien sprechen dafür, dass diese Häufungsstelle, die offenbar zum Auftreten ganz be-

[1]) Vgl. Taf. I, Fig. 3, wo die Stickstoffbandenkante 3371 mit N und die Häufungsstelle 3360 mit H bezeichnet ist; leider gibt die Reproduktion nur ein schwaches Bild der Tripletserien.

[2]) Einzig auf einer älteren Basler Aufnahme des Kupferbogens in Luft von 3 cm Hg ist in der Stickstoffbande dieselbe Häufungsstelle zu sehen.

sonderer Erregungsbedingungen bedarf, nicht durch experimentelle Fehler vorgetäuscht, sondern reell ist.

3. Die Stickstoffbanden des negativen Pols treten ausser im Funken auch im Al-Bogen bei normalem und bei vermindertem Druck bei 3 Amp. auf; bei hoher Stromstärke verschwinden sie. Bei stark vermindertem Druck von etwa 1 cm Hg ist ihr Sitz nicht mehr am negativen, sondern am positiven Pol, was Hagenbach (L. 38, S. 653) auch im Kupferbogen gefunden hat.

4. Die sogenannten Wasserdampfbanden sind im Al-Bogen unter vermindertem Druck sichtbar. Vier Kanten wurden ausgemessen; ausser den bereits bekannten

2811,53 und 3063,45

habe ich zwei neue

3021,92 und 3026,88

bestimmt, von denen die erste einzig durch Hagenbach (L. 38, S. 654) beobachtet, die zweite gänzlich unbekannt war; die beiden Kanten sind einander offenbar als Kanten der zwei Komponenten einer Dupletserie zuzuordnen. Das Intensitätsverhältnis der einzelnen Wasserdampfbanden ist nicht immer gleich und scheint von den äussern Bedingungen abhängig zu sein.

5. Die ζ-Bande der Kohlenwasserstoffe tritt bei Drucken von 1 cm und weniger mit grosser Intensität auf, besonders am positiven Pol und im ganz kurzen Bogen. Während bisher ihr Erscheinen an die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen geknüpft zu sein schien, kann sie offenbar auch in Luft von sehr geringem Druck im Gleichstrom-Metallbogen auftreten.

6. Dem Kohlenstoff zugehörige Banden (vor allem Swan'sche und Kohlenoxydbanden) treten im Al-Bogen unter denselben Bedingungen wie die Kohlenwasserstoffbanden auf.

7. In Luft von etwa einem cm Druck tritt im Al-Bogen auch das Viellinienspektrum des Wasserstoffs auf, und zwar nur bei mittlerer Stromstärke von 5 bis 7 Amp. und am positiven Pol. Die blaue Partie konnte photographisch, die rotgelbe nur okular nachgewiesen werden. Gleichzeitig mit dem stets nur kurzen Aufleuchten dieses Spektrums kann man beobachten, dass die gewöhnlich hell gelbweiss leuchtenden Anbeisspunkte des Bogens an den Elektroden rotviolett aufleuchten. Während das Auftreten der Balmerserie im Metallichtbogen in Luft von stark vermindertem Druck schon lange bekannt ist, wird hier zum ersten Male gezeigt, dass auch das Viellinienspektrum des Wasserstoffs im Gleichstromlichtbogen in Luft auftritt. Es sind somit offenbar im Al-Bogen in Luft von sehr geringem

Druck drei verschiedene Modifikationen des Wasserstoffs[1]) spektroskopisch zu beobachten: bei ganz niedrigem Druck und mittlerer Stromstärke die Balmerserie und das Viellinienspektrum, beim Wachsen von Druck und Stromstärke die Al-Hydridbanden. Aus der Ähnlichkeit und den Unterschieden der Erregungsbedingungen im einzelnen lassen sich Schlüsse auf die Eigenschaften der Träger der drei Spektren ziehen[2]).

In andern Atmosphären als Luft wurden teils die gleichen, teils auch andere Gasbanden gefunden.

1. In ungereinigtem Stickstoff treten im Al-Bogen die Cyan- und die positiven Stickstoffbanden auf, bei vermindertem Druck auch die Wasserdampfbanden.

2. In Kohlendioxyd, das nicht speziell gereinigt und getrocknet ist, sind bei vermindertem Druck die Cyanbanden stark, die Swan'schen Kohlenstoff- und die Wasserstoffbanden schwächer sichtbar.

3. In Leuchtgas von normalem Druck treten die Al-Hydridbanden, die Cyan- und die Swan-Banden sehr stark auf, während die gewöhnlichen Al-Banden ganz fehlen. Umgekehrt treten diese bei ganz geringem Druck stark hervor, während die andern schwach sind; ausserdem sind dann noch sichtbar das Viellinienspektrum des Wasserstoffs, die Kohlenoxydbanden und die ζ- und die ε-Bande der Kohlenwasserstoffe.

2. Neue Banden im Aluminiumbogen.

Neben den bereits besprochenen Banden habe ich im Al-Bogen einige weitere gefunden, die in keiner Wellenlängentabelle enthalten sind, somit also noch unbekannt zu sein scheinen.

Am wichtigsten davon sind zwei Gruppen nach Violett abschattierter Banden im Blau[3]), die sich den schwächern Endpartien der Gruppen II und III der gewöhnlichen Al-Banden überlagern. Sie sind einseitig begrenzte Bänder und lassen nirgends eine Linienstruktur erkennen. Tab. XII enthält die Wellenlängen dieser Kanten als Mittel aus fünf Ausmessungen.

[1]) Über die Herkunft des Wasserstoffs s. o. S. 82 f.

[2]) Vgl. die ausführliche Fassung der Dissertation.

[3]) Vgl. Taf. I, Fig. 2, wo die stärkern dieser leider in der Reproduktion nicht sehr deutlichen Kanten durch kleine Pfeile bezeichnet sind.

Tab. XII. Kanten der nach Violett abschattierten Banden.

Intensität	Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge
Gruppe I		Gruppe II	
1,0	4390,2	0,5	4599,5
2,0	4408,4	1,0	4616,3
2,0	4427,3	2,0	4627,1
1,5	4443,0	1,0	4642,4
1,5	4455,3		
2,5	4466,5		
0,5	4475,5		
0,5	4482,5		

Da die Kanten unscharf sind, können die Fehler der Wellenlängen einige Zehntel AE betragen; es scheint mir auch nicht ausgeschlossen, dass die vier ersten in Gruppe I angegebenen Zahlen gar nicht Kanten sind, sondern unscharfe Eisen- oder Vanadiumlinien; immerhin passen sie sich dem Verlauf der übrigen Kanten gut an.

Die Bedingungen für das Auftreten dieser neuen Banden habe ich nicht eindeutig festlegen können; sie sind immer nur gleichzeitig mit den gewöhnlichen Al-Banden sichtbar. Ihren Sitz haben sie in der Bogenmitte, über ihren Träger kann ich keine Angaben machen.

Ferner ist auf einer einzigen Aufnahme des Aureolenspektrums[1]) bei 10 Amp. und 14 cm Hg bei 4546,2 eine nach Rot abschattierte Kante ohne erkennbare Bandenstruktur zu sehen. Über deren Herkunft und Träger ist nichts bekannt.

Schlussbemerkungen: Die Banden des Al und des Al-Hydrids im Lichte der neueren Bandentheorie.

Die in den vorangehenden Kapiteln besprochenen Gesetzmässigkeiten der Al- und der Al-Hydridbanden sind rein empirischer Art. Sie wurden abgeleitet aus analytischen Beziehungen zwischen den Schwingungszahlen und ihnen zugeordneten ganzzahligen Parametern; über den Vorgang der Lichtemission enthalten sie dagegen keinerlei Voraussetzungen.

In diesem Abschnitt soll kurz besprochen werden, was sich aus den Ergebnissen meiner Untersuchung für die Theorie der Al- und der Al-Hydridbanden gewinnen lässt[2]); dabei wird sich

[1]) Vgl. Taf. I, Fig. 5 b.

[2]) Dabei setze ich die wichtigsten theoretischen Arbeiten von Heurlinger (L. 51), Lenz (L. 82), Kratzer (L. 69, 70, 71, 72, 73; ferner L. 101, S. 505—551) als bekannt voraus.

zeigen, dass hier die Verhältnisse fast durchwegs so kompliziert sind, dass die bisherigen empirischen Kenntnisse und theoretischen Ansätze zur strengen Analyse noch nicht ausreichen.

Nach den Annahmen der Bandentheorie setzt sich die bei der Bandenemission freiwerdende Energie in eine Strahlung von der Frequenz ν um, die sich berechnen lässt zu

$$\nu = A \pm 2\,Bm + Cm^2\,, \tag{18}$$

$$\left.\begin{aligned} \text{wo } A &= \nu_k + \nu_e + \frac{h}{8\pi^2 J'} \\ B &= \frac{h}{8\pi^2 J'} \\ C &= \frac{h}{8\pi^2}\left(\frac{1}{J'} - \frac{1}{J}\right) \end{aligned}\right\} \text{ ist.} \tag{19}$$

Hierin bedeuten J' und J das Trägheitsmoment im Anfangs- und im Endzustand, m die Quantenzahl, die nach dem Auswahlprinzip nur um ± 1 springen kann, eventuell auch unverändert bleibt.

Gleichung 18 stellt eine Parabel dar und ist identisch mit der empirisch gefundenen Formel 5. Kennt man die analytische Formel für die Linienfolge einer Bande, so kann man durch Koeffizientenvergleichung die physikalisch interessanten Grössen der Substitution 19 bestimmen. Am wichtigsten ist das Trägheitsmoment

$$J = \frac{h}{8\pi^2 c\,B} = \frac{2{,}76 \cdot 10^{-39}}{B} \text{ g cm}^2\,. \tag{20}$$

Der Koeffizient C des quadratischen Gliedes ist nur abhängig von der Differenz der reziproken Trägheitsmomente im Anfangs- und im Endzustande[1]); es lässt sich auch schreiben

$$C = B' - B\,. \tag{22}$$

Von ganz grundlegender Bedeutung für eine richtige theoretische Analyse ist eine korrekte Numerierung der Bandenlinien; nicht die Kanten sind als Ausgangspunkt für die Laufzahlen zu benützen, sondern die „Nullstellen", die durch das Ausfallen

[1]) Symmetrische Banden, wie ich sie erstmals beim Stickstoff (s. o. S. 98) gefunden habe, müssten dargestellt werden durch

$$\nu = A \pm (\pm\, 2\,Bm + C\,m^2), \tag{21}$$

wo das positive Zeichen der Klammer für den kurzwelligen, das negative für den langwelligen Zweig gilt. A = Symmetrieachse. Im Mechanismus der Lichtemission tritt neben einer Änderung des Trägheitsmoments von J' zu J auch die entgegengesetzte von J zu J' auf.

oder die Verschiebung einer Linie gekennzeichnet sind. Da sich diese Störungen auf die Laufzahlen beziehen, sind sie in dem System der ganz anders geordneten Schwingungszahlen oft nicht zu erkennen. Die Kanten erweisen sich infolgedessen als rein zufällige Häufungsstellen ohne physikalische Bedeutung. Die für die Kantenfolgen aufgestellten Gesetze gelten deshalb nur näherungsweise.

Eine theoretisch korrekte Darstellung der Linienstruktur in den gewöhnlichen Al-Banden steht zur Zeit noch aus. Störungsstellen konnte ich auf meinen Aufnahmen ohne Linienausmessung nicht erkennen. Die oben auf S. 50 ausgesprochene Hoffnung, auf dem Wege über die theoretische Darstellung Schlüsse auf Trägheitsmoment und Masse und damit auf die chemische Beschaffenheit des Bandenträgers zu ziehen, lässt sich deshalb noch nicht verwirklichen. Auch die ganz neuerdings von Mullikan (L. 93, 94) vorgeschlagene Methode zur Bestimmung des Bandenträgers auf Grund von Isotopen ist beim Al nicht anwendbar, da es nach Aston (L. 3, S. 942) keine Isotopen bildet.

Da bei den Al-Banden die Nullstellen nicht bekannt sind, ist es klar, dass die oben aufgestellten Formeln unmöglich streng gelten können. Dagegen werden zweifellos die nicht bekannten Nullstellen diese Gesetze streng befolgen; auf Grund der Nullstellen würde sich wohl auch das abweichende Verhalten der Gruppe III erklären lassen.

Bei den Al-Hydridbanden fällt zunächst auf, dass die Gesetzmässigkeiten der Linienstruktur nur durch Gleichungen 3., 4. oder 5. Grades richtig dargestellt werden, während die Theorie die physikalische Bedeutung der Glieder nur bis zum zweiten Grade erklären kann. Die theoretische Formel umfasst deshalb nur die Hauptglieder und kann lediglich als Näherungsformel angesehen werden.

In der Linienstruktur habe ich trotz allen Bemühungen weder im Intensitätsverlauf noch in den Schwingungszahlen Störungen gefunden, die auf eine Nullstelle hinweisen; notgedrungen wurde deshalb die Numerierung mit der Kante oder mit der ersten Linie begonnen. Da somit meine Formeldarstellung nicht den Forderungen der Theorie gehorcht, können die Substitutionen der Formel 19 keine strenge Anwendung zur Bestimmung des Trägheitsmomentes finden. Da die Nullstellen nicht bekannt sind, lässt sich auch keine Regel für die Verteilung der einzelnen Banden im Spektrum aufstellen.

Immerhin können wir einen qualitativen Schluss auf die Grössenordnung des Trägheitsmomentes ziehen. Nach Formel 18 ist der Abstand zwischen der m-ten und der nachfolgenden Linie

$$\Delta \nu = \pm 2B + C(2m + 1), \qquad (23$$

und da C gegenüber B sehr klein ist, können wir für nicht zu grosse Werte von m den Linienabstand vergleichbar mit $2B$ annehmen. Da nun bei den Al-Hydridbanden der Linienabstand und damit B aussergewöhnlich gross ist, so muss nach Formel 20 der Träger dieser Banden ein sehr kleines Trägheitsmoment besitzen. Da dies am ehesten dann der Fall ist, wenn es sich um die Verbindung eines sehr leichten Atoms mit dem Al handelt, so legt auch der grosse Abstand der Bandenlinien die Annahme einer Wasserstoffverbindung[1]) nahe, wofür ja auch schon alle experimentellen Beobachtungen sprechen. Denn beim Atomgewicht des Al von 27 wird durch Hinzutreten eines Wasserstoffatoms die Gesamtmasse nur wenig vergrössert, vor allem aber wird wegen der Ungleichheit der beiden Atommassen die Rotationsachse des Moleküls nur wenig aus dem Zentrum des schweren Al-Atoms verschoben, und infolgedessen resultiert nur ein sehr kleines Trägheitsmoment in bezug auf die Rotationsachse.

Von einem andern Ausgangspunkt aus kommt Mullikan (L. 94) zum gleichen Ergebnis. In Anlehnung an die bereits[1]) genannten Arbeiten kommt er auf Grund seiner Beobachtungen des Isotopeneffekts zum Schluss, dass die Banden des Silbers, Goldes und Aluminiums mit grossen Linienabständen auch von Wasserstoffverbindungen herrühren müssen. Nimmt man dazu noch die übrigen bekannten Hydridbanden, so erkennt man, dass die Metallhydride eine wichtige Klasse von Trägern von Bandenspektren mit grossem Linienabstand bilden; als Gegenstück dazu schreibt Mullikan die Banden mit engen Abständen den Oxyden und teilweise den Nitriden zu. Wenn übrigens auch auf Grund des Dulong-Petit'schen Gesetzes Al als einatomig anzusehen ist, so ist doch bei allen diesen Überlegungen zu bedenken, dass Banden nicht nur von bekannten und beständigen chemischen Verbindungen emittiert werden können, sondern auch von instabilen Übergangszuständen, die dem Chemiker gar nicht bekannt sind.

[1]) Zu diesem Gedankengang vgl. Kratzer (L. 72, S. 102), Frerichs (L. 33, S. 186) und Eucken (L. 26, S. 383, Anm. 10).

Zusammenfassung der Hauptresultate.

1. Im Al-Bogen und teilweise auch im Al-Funken, wurden vier verschiedene Kategorien von Bandenspektren beobachtet und unter den verschiedensten Bedingungen untersucht, nämlich:

1) das Bandenspektrum des Aluminiums,
2) das Bandenspektrum des Aluminiumhydrids,
3) eine Anzahl Banden der umgebenden Atmosphäre,
4) einige bisher unbekannte bandenartige Erscheinungen.

2. Das Bandenspektrum des Aluminiums, das häufig auch dem Aluminiumoxyd zugeschrieben wird, ist zwar, wie in einer historisch-kritischen Übersicht gezeigt wird, in rund 50 Publikationen untersucht worden, ist jedoch trotzdem in mancher Beziehung, so besonders in seiner ganzen Ausdehnung, noch keineswegs genügend bekannt. Gegenüber den 36 bisher gemessenen Kanten konnten in der vorliegenden Ausmessung, die wegen der unscharfen Definition der Kanten auf grosse Schwierigkeiten stiess, 71 nach Rot abschattierte Bandenkanten gemessen werden, die in 8 Bandengruppen mit von Violett gegen Rot abnehmenden Kantenabständen zusammentreten. Der Intensitätsverlauf der Kantenfolge wird untersucht und physikalisch gedeutet. Die Banden, die besonders in der Bogenmitte und der Aureole, sowie bei vermindertem Druck stark erscheinen, werden von einem Träger emittiert, der schon bei geringer Erregung angeregt wird, andrerseits jedoch sehr stabil und schwer dissoziierbar ist. Zum Problem nach dem Ursprung dieses Bandenspektrums werden verschiedene Gesichtspunkte erörtert, und die Vermutung geäussert, dass die Frage, ob die Banden vom Al oder von seinem Oxyd emittiert werden, wohl nicht experimentell, sondern nur in Anlehnung an die Theorie des Molekülbaues zu lösen ist.

3. Nach einem Exkurs über die mathematischen Eigenschaften der Bandenformeln und nach einer Diskussion der frühern, unbefriedigenden Versuche, die Gesetze der Al-Banden zu erforschen, wird gezeigt, dass sich die Kantenfolge sowohl nach Gruppen wie nach sogenannten identischen Serien in arithmetische Reihen zweiter Ordnung auflösen lässt. Das ganze Kantensystem kann näherungsweise durch die Gleichung

$$\nu = 24867{,}48 - 139{,}06\, n + 3{,}327\, n^2 - 685{,}52\, g - 7{,}16\, g^2$$

dargestellt werden, wo der Parameter n die ganzen Zahlen von 1 bis 18, g die von 1 bis 8 durchläuft; die Gleichung lässt sich

auch in einem einfachen Kantenschema mit den Parametern n und g veranschaulichen.

4. Das Bandenspektrum des Aluminiumhydrids, das erst von wenigen Autoren beobachtet worden ist, tritt in Luft nur unter vermindertem Druck von weniger als 30 cm Hg und bei grosser Stromstärke auf, in wasserstoffhaltigen Atmosphären dagegen auch bei Normaldruck. Gegenüber den bisher bekannten 73 Linien konnten in der vorliegenden Untersuchung 131 Bandenlinien im Violett und Blau gemessen werden, die sich in 6 resp. 8 verschiedene, nach Rot abschattierte Banden von sehr ungleicher Intensität einordnen. Die Banden, die vornehmlich am positiven Pol erscheinen, benötigen zur Entstehung eine intensive thermische und elektrische Anregung der Moleküle; diese werden nur schwer zum Leuchten angeregt, sind aber sehr stabil und schwer dissoziierbar; verschiedene Argumente experimenteller und theoretischer Natur lassen als Träger dieser Banden eine Wasserstoffverbindung des Al erscheinen. Von besonderem Interesse ist die Beobachtung, dass die Aluminiumhydridbanden nicht unter allen Umständen dasselbe Aussehen und die gleiche Erstreckung besitzen; dabei kann die vollständig durchgebildete Form nur ausnahmsweise beobachtet werden, während das gewöhnliche Aussehen eine verkümmerte Form darstellt, bei der wichtige Partien der Banden fehlen. Zur Erklärung dieser Erscheinung, zu der bisher in der Spektroskopie kein Analogon bekannt ist, wird auf den Umstand hingewiesen, dass dabei möglicherweise die Eisenbeimengungen im Al-Dampf eine bedeutende Rolle spielen.

5. Die augenscheinlich regelmässigen Linienfolgen der Aluminiumhydridbanden befolgen, im Gegensatz zu den meisten Bandensystemen, komplizierte Gesetzmässigkeiten, die sich nur durch Formeln 3., 4. oder 5. Grades wiedergeben lassen. Die einzelnen Banden zeigen ein ganz ungleiches Verhalten, was sich schon in der Verschiedenheit des Grades und der Konstanten der Formeln, sowie in den Unterschieden in der Kantenbildung zu erkennen gibt. Ein Kantengesetz konnte nicht gefunden werden.

6. Die vorliegenden Kenntnisse von den Al- und den Al-Hydridbanden reichen zu einer Analyse im Sinne der Bandentheorie nicht aus, vor allem, weil keine Nullstellen für die Zählung der Bandenlinien gefunden werden konnten; immerhin kann auch so aus den grossen Linienabständen in den Hydridbanden auf ein kleines Trägheitsmoment des Bandenträgers geschlossen werden, was für die Annahme einer Wasserstoffverbindung spricht.

7. Von Bandenspektren, die nicht vom Al, sondern von der umgebenden Atmosphäre herrühren, wurden im Al-Bogen in Luft von normalem, vermindertem und erhöhtem Druck folgende beobachtet und hinsichtlich der Bedingungen ihres Auftretens untersucht: die sogenannten Cyanbanden, die zweite und die dritte Gruppe der positiven, sowie die negativen Stickstoffbanden, die sogenannten Wasserdampfbanden, die Kohle- und die Kohlenwasserstoffbanden, sowie das Viellinienspektrum des Wasserstoffs. Auch die in Atmosphären von Stickstoff, Kohlendioxyd und Leuchtgas auftretenden Gasbanden wurden untersucht. Bei verschiedenen dieser Banden wurden durch sorgfältige Untersuchung bisher unbekannte Erscheinungen gefunden und kurz besprochen: so wurde die 6. Kante in der 3. Gruppe der Cyanbanden erstmals genau gemessen, und in den Wasserdampfbanden wurden zwei nicht genau bekannte Kanten festgelegt; das Auftreten von Kohlenwasserstoffbanden im Metallichtbogen in Luft wird erstmals nachgewiesen.

8. In den Stickstoffbanden wird eine Häufungsstelle von aussergewöhnlicher Intensität beschrieben, die in experimenteller Hinsicht dadurch bemerkenswert ist, dass sie in den vielen frühern Stickstoffbandenuntersuchungen nicht beobachtet worden ist und sonach offenbar ganz besonderer Erregungsbedingungen bedarf, und in theoretischer Beziehung insofern etwas Neuartiges darstellt, als von ihr symmetrische Tripletbanden nach Violett und nach Rot verlaufen.

9. In der vorliegenden Untersuchung wird zum ersten Male nachgewiesen, dass das Viellinienspektrum des Wasserstoffs nicht nur in wasserstoffhaltigen Atmosphären, sondern im Al-Bogen auch in Luft von sehr geringem Druck auftreten kann. Im Anschluss an diese Beobachtung wird die Herkunft des Wasserstoffs im Al-Bogen erörtert, und die Bedingungen für das Auftreten der drei Wasserstoffmodifikationen im Al-Bogenspektrum (Balmerserie, Viellinienspektrum, Al-Hydridbanden) untersucht.

10. Ausserhalb der Bandensysteme der Al- und der Al-Hydridbanden wurden im Al-Bogen einige neue Bandenerscheinungen gefunden: nämlich zwischen 4390,2 und 4642,4 zwei Gruppen nach Violett abschattierter schwacher Banden, und bei 4546,2 eine nach Rot abschattierte Kante; sie wurden möglichst genau ausgemessen und nach den Bedingungen für ihr Auftreten untersucht; über ihren Träger ist nichts bekannt.

11. Der erste Teil der Arbeit enthält Angaben über die zur Untersuchung benützten Apparate und Methoden.

12. Eine Prüfung der im Al-Spektrum auftretenden Verunreinigungslinien hat ergeben, dass sich als Beimengungen des technischen Rohaluminiums 15 Elemente auf spektralanalytischem Wege nachweisen lassen, davon erstmals Zn, Ni, V, C und H.

Literaturverzeichnis.

1. Angström, A. J. und Thalén, R. Nova acta reg. soc. sc. Upsal. (3) **9**, 1875.
2. Arons, L. Ann. d. Phys. (4) **1**, S. 700—718, 1900.
3. Aston, F. W. Phil. Mag. (6) **45**, S. 934—945, 1923.
4. Baly, E. C. C. Spektroskopie. Berlin 1908.
5. Barnes, J. Astroph. J. **34**, S. 159—163, 1911.
6. Barratt, S. Phil. Mag. (6) **46**, S. 627—629, 1923.
7. Basquin, O. H. Astroph. J. **14**, S. 1—16, 1901.
8. Berndt, G. Ann. d. Phys. (4) **4**, S. 788—795, 1901.
9. Birge, R. T. Astroph. J. **46**, S. 85—103, 1917.
10. Bloch, L. und E. Journ. d. Phys. (6) **3**, S. 309—325, 1922.
11. v. Bolton, W. Ztschr. f. Elektrochem. **9**, S. 913—922, 1903.
12. Capron, Rand, Photographed spectra. London 1877.
13. Cario, G. Ztschr. f. Phys. **10**, S. 185—199, 1922.
14. Child, C. D. Phys. Rev. **20**, S. 364—378, 1905.
15. Ciamician, G. Wien. Ber. **82**, II, S. 425—457, 1880.
16. Mc Clean, F. Month. Not. Roy. astr. Soc. **52**, S. 22—23, 1891.
17. Crew, H. und Spence, B. J. Astroph. J. **22**, S. 199—203, 1905.
18. Demarçay, E. Spectres électriques. Paris 1895.
19. Deslandres, H. C. R. **103**, S. 375—379, 1886.
20. Deslandres, H. C. R. **104**, S. 972—976, 1887.
21. Deslandres, H. C. R. **138**, S. 317—323, 1904.
22. Deslandres, H. C. R. **168**, S. 861—868, 1919.
23. Deslandres, H. C. R. **168**, S. 1179—1185, 1919.
24. Dewar, J. Proc. Roy. Soc. **30**, S. 170—172, 1880.
25. Eder, J. M. und Valenta, E. Atlas typischer Spektren. Wien 1911.
26. Eucken, A. Ztschr. f. Elektrochem. **26**, S. 377—383, 1920.
27. Exner, Fr. und Haschek, E. Die Spektren der Elemente bei normalem Druck. Bd. II, Die Bogenspektren der Elemente, Leipzig und Wien 1911; Bd. III, Die Funkenspektren der Elemente, Leipzig und Wien 1912.
28. Finger, H. Diss. Münster 1909; Ztschr. f. wiss. Phot. **7**, S. 329—356, 369—392, 1909.
29. Fortrat, R. Journ. de Phys. et Rad. (6) **5**, S. 33—50, 1924.
30. Fowler, A. Report on series in line spectra. London 1922.
31. Franck, J. Ztschr. f. Phys. **9**, S. 259—266, 1922.
32. Franck, J. Erg. d. ex. Naturwiss. **2**, S. 106—123, 1923.
33. Frerichs, R. Ztschr. f. Phys. **20**, S. 170—187, 1923.
34. Glaser, L. C. Ann. d. Phys. (4) **68**, S. 73—88, 1922.
35. de Gramont, A. C. R. **157**, S. 1364—1368, 1913.
36. Grünter, R. Diss. Bonn 1913; Ztschr. f. wiss. Phot. **13**, S. 1—19, 1913.
37. Hagenbach, A. Ztschr. f. Instrumentenk. **28**, S. 369—371, 1908.
38. Hagenbach, A. Phys. Ztschr. **10**, S. 649—657, 1909.
39. Hagenbach, A. Verh. Nat. Ges. Basel **28**, II, S. 294—306, 1917.
40. Hagenbach, A. Verh. Nat. Ges. Basel **30**, S. 36—42, 1919.
41. Hagenbach, A. Der elektrische Lichtbogen (Handb. d. Radiol. IV, 2). 2. Aufl. Leipzig 1924.

42. Hagenbach, A. und Konen, H. Atlas der Emissionsspektren der meisten Elemente. Jena 1905.
43. Hagenbach, A. und Mörikofer, W. Soc. suisse phys. Arch. sc. phys. nat. (5) **3**, S. 301—303, 1921.
44. Hartley, W. N. Phil. Trans. **185** A, S. 161—212, 1894.
45. Hartley, W. N. Trans. Roy. Dublin Soc. (2) **9**, S. 85—138, 1908.
46. Hartley, W. N. und Ramage, H. Trans. Roy. Dublin Soc. (2) **7**, S. 339—352, 1901.
47. Hasselberg, B. Kgl. Svensk. Vet. Akad. Handl. N. F. **24**, Nr. 15, 1891.
48. Hemsalech, G. A. Journ. de phys. (3) **8**, S. 652—660, 1899.
49. Hemsalech, G. A. Ann. d. Phys. (4) **2**, S. 331—334, 1900.
50. Hertenstein, H. Diss. Basel 1911; Ztschr. f. wiss. Phot. **11**, S. 69—87, 119—132, 1912.
51. Heurlinger, T. Diss. Lund 1918.
52. Hicks, W. M. A treatise on the analysis of spectra. Cambridge 1922.
53. Hörnle, A. Dissert. Heidelberg 1920; Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **18**, S. 297—326, 1921.
54. Howson, E. Astroph. J. **36**, S. 286—292, 1912.
55. Kayser, H. Lehrbuch der Spektralanalyse. Berlin 1883.
56. Kayser, H. Handbuch der Spectroscopie. Band II. Leipzig 1902.
57. Kayser, H. Handbuch der Spectroscopie. Band V. Leipzig 1910.
58. Kayser, H. Handbuch der Spectroscopie. Band VI. Leipzig 1912.
59. Kayser, H. und Konen, H. Handbuch der Spectroscopie. Band VII, 1. Liefg. Leipzig 1924.
60. Kayser, H. und Runge, C. Abh. Berl. Akad. 1889, Anh.
61. Kielhauser, E. Wien. Ber. **115**, II a, S. 1335—1337, 1906.
62. Kilchling, L. Ztschr. f. wiss. Phot. **15**, S. 293—313, 317—360, 1916.
63. Klein, O. und Rosseland, S. Ztschr. f. Phys. **4**, S. 46—51, 1921.
64. Konen, H. Ann. d. Phys. (4) **9**, S. 742—780, 1902.
65. Konen, H. Ztschr. f. wiss. Phot. **1**, S. 325—342, 1903.
66. Konen, H. Das Leuchten der Gase und Dämpfe. Braunschweig 1913.
67. Kossel, W. und Sommerfeld, A. Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, S. 240—259, 1919.
68. Kramsztyk, J. Ann. d. Phys. (4) **48**, S. 375—409, 1915.
69. Kratzer, A. Phys. Ztschr. **22**, S. 552—555, 1921.
70. Kratzer, A. Ann. d. Phys. (4) **67**, S. 127—153, 1922.
71. Kratzer, A. Erg. d. ex. Naturwiss. **1**, S. 315—334, 1922.
72. Kratzer, A. Ann. d. Phys. (4) **71**, S. 72—103, 1923.
73. Kratzer, A. Naturwiss. **11**, S. 577—584, 1923.
74. Krause, H. Das Aluminium und seine Legierungen. 2. Aufl. Bd. I. Wien und Leipzig 1923.
75. v. Lang, V. Wied. Ann. **31**, S. 384—393, 1887; Wien. Ber. **95**, II, S. 84—93, 1887.
76. v. Lang, V. Wied. Ann. **63**, S. 191—194, 1897.
77. Langbein, K. Diss. Basel 1918.
78. Lauwartz, J. Diss. Bonn 1903; Ztschr. f. wiss. Phot. **1**, S. 160—174, 1903.
79. Lecoq de Boisbaudran. C. R. **76**, S. 833—835, 1873.
80. Lecoq de Boisbaudran. Spectres lumineux. Paris 1874.
81. Lecoq de Boisbaudran. C. R. **149**, S. 899—903, 1909.
82. Lenz, W. Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, S. 632—643, 1919.
83. Lockyer, J. N. Phil. Trans. **163**, S. 253—275, 1873.
84. Lockyer, J. N. Phil. Trans. **163**, S. 639—658, 1873.
85. Manning, A. B. Astroph. J. **37**, S. 288—291, 1913.
86. Meggers, W. F. und Peters, C. G. Bull. Bur. Stand. Washington **14**, No. 327, S. 697—740, 1918.
87. Meissner, K. W. Ann. d. Phys. (4) **50**, S. 713—728, 1916.
88. Merton, T. R. Proc. Roy. Soc. London A, **96**, S. 382—388, 1920.
89. Merton, T. R. und Barratt, S. Phil. Trans. A, **222**, S. 369, 1922; Nature **109**, S. 430, 1922.

90. Mörikofer, W. Verh. Schweiz. Nat. Ges. Luzern, II, S. 106—107, 1924.
91. Mörikofer, W. Soc. suisse phys. Arch. sc. phys. nat. (5) **6,** S. 401—404, 1924. Mörikofer, W. s. Hagenbach und Mörikofer.
92. Morse, H. W. Astroph. J. **19,** S. 162—186, 1904; Proc. Amer. Acad. **39,** S. 519—544, 1904.
93. Mullikan, R. S. Nature **113,** S. 423—424, 1924.
94. Mullikan, R. S. Nature **113,** S. 489—490, 1924.
95. Oellers, H. Diss. Münster 1912; Ztschr. f. wiss. Phot. **10,** S. 374—432, 1912.
96. Oldenberg, O. Diss. Gött. 1913; Ztschr. f. wiss. Phot. **13,** S. 133—172, 1913.
97. Paschen, F. Ann. d. Phys. (4) **71,** S. 142—161, 537—561, 1923.
98. Procopiu, St. C. R. **176,** S. 385—388, 1923.
99. Procopiu, St. C. R. **176,** S. 504—507, 1923.
100. Ramsauer, C. und Wolf, F. Ann. d. Phys. (4) **66,** S. 373—395, 1921.
101. Sommerfeld, A. Atombau und Spektrallinien. 3. Aufl. Braunschw. 1922.
102. Spottiswoode, W. Proc. Roy. Soc. **30,** S. 173—178, 1880.
103. Thalén, R. Upsal. Univers. Arsskr. 1866.
104. Toussaint, M. Ztschr. f. Phys. **19,** S. 271—300, 1923.
105. Toussaint, M. und Steubing, W. Ztschr. f. Phys. **21,** S. 128—137, 1924.
106. Watts, Marshall W. Index of spectra. Manchester 1889.
107. Wüllner, A. Pogg. Ann. **135,** S. 497—527, 1868; Festschrift d. Niederrhein. Ges. Bonn, 1868.
108. Wüllner, A. Arch. sc. phys. nat. (2) **40,** S. 305—310, 1871.

Erläuterungen zu Tafel I.

Auf Taf. I sind einige typische Spektren reproduziert, die Gitteraufnahmen in ihrer natürlichen Grösse, die Spektrographaufnahmen vergrössert.

Fig. 1. Gitteraufnahme II. Ordnung. Al-Bogen bei 20 cm Hg und 7—8 Amp. Expos. 46 Min. Enthält die Gruppen III – V der Al-Banden, sowie in III. Ordnung das starke Al-Duplet 3082 und 3093. Man beachte die Schwierigkeit, die höhern Kanten jeder Gruppe festzulegen.

Fig. 2. Spektrographaufnahme, 3-fach vergrössert. Al-Bogen bei Atmosphärendruck und 5 Amp. Enthält die Al-Banden fast in ihrer ganzen Ausdehnung, doch sind die Kanten auf der Reproduktion viel schwächer als auf der Originalaufnahme. Die stärkern der nach Violett abschattierten Bandenkanten (vgl. S. 100 f.) sind durch kleine Pfeile bezeichnet.

Fig. 3. Gitteraufnahme II. Ordnung. Al-Bogen in Luft von 0,5 cm Hg, 7 Amp. Expos. 40 Min. Enthält die positiven Stickstoffbanden der II. Gruppe. Die Stickstoffkante 3371 ist mit N, die Häufungsstelle 3360 mit H bezeichnet (vgl. S. 98). Der Raster der Reproduktion ist zu grob, um die Triplete der nach beiden Seiten verlaufenden symmetrischen Banden schön zu zeigen.

Fig. 4. Gitteraufnahme II. Ordnung. 4a : Al-Bogen bei 4 cm Hg und 10 Amp. Expos. 22 Min. (4 b: Zum Al Fe-Bogen bei Atmosphärendruck.) Beste Aufnahme der Al-Hydridbanden in Form I, links α-, β- und γ-Bande, rechts δ-Bande, daneben die schwache II. Al-Bandengruppe.

Fig. 5. Spektrographaufnahme, 4-fach vergrössert. 5 a: Al-Bogen bei 14 cm Hg und 10 Amp., negativer Pol; zeigt Form I der Al-Hydridbanden, die bei 4326 und 4384 scharf abgeschnitten sind; kräftige Eisenlinien. 5 b: Al-Bogen bei 14 cm Hg und 10 Amp., Aureole. Beste Aufnahme der Form II der Al-Hydridbanden, völlig eisenfrei. Die Linienfolge der Banden ist weit verlängert, ihre Intensität klingt langsam ab. Auf der Aufnahme ferner die ζ-Bande bei 4586.

(Manuskript eingegangen am 22. Januar 1925.)

Vita.

Ich, *Walter Mörikofer* von Basel, wurde am 24. Mai 1892 in Basel geboren als Sohn des *Peter Paul Mörikofer*, Kaufmann von Basel und von Frauenfeld (Thurgau), und seiner Ehegattin *Mathilde* geb. *Widmer*. Ich absolvierte die Primarschule und das Gymnasium meiner Vaterstadt und bestand im Frühjahr 1911 die Maturitätsprüfung. Nach einem fünfmonatigen Welschlandaufenthalt trat ich im Oktober 1911 die Stelle des Assistenten für Meteorologie an der Basler Astronomisch-Meteorologischen Anstalt unter Leitung von Herrn Prof. Dr. *A. Riggenbach* an; daneben immatrikulierte ich mich an der Universität Basel und besuchte im Laufe der folgenden Jahre eine Reihe Vorlesungen über Physik, Mathematik und verwandte Fächer. Doch konnte ich meine Studien nur wenig fördern, da mich die Assistentenpflichten voll in Anspruch nahmen, umsomehr als mir nach dem im Sommer 1914 erfolgten Rücktritt Herrn Prof. *Riggenbachs* die alleinige Verantwortung für den meteorologischen Dienst übertragen wurde. In den letzten Jahren unternahm ich einige kleinere meteorologische Untersuchungen, z. T. in dem unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. *G. Senn* stehenden hochalpinen physiologischen Versuchslaboratorium auf Muottas Muraigl im Oberengadin; sie wurden meist nur im Auszug publiziert.

Als im Jahre 1918 die Astronomisch-Meteorologische Anstalt wieder einen Vorsteher erhielt, gab ich die Assistentenstelle auf, um mich dem Abschlusse meiner Studien zu widmen. Bei spektroskopischen Arbeiten im Basler Physikalischen Institut stiess ich auf die Probleme der Aluminium-Bandenspektren; die Ergebnisse meiner 1920 begonnenen Untersuchungen sind in der vorliegenden Arbeit niedergelegt, die unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. *August Hagenbach* entstanden ist.

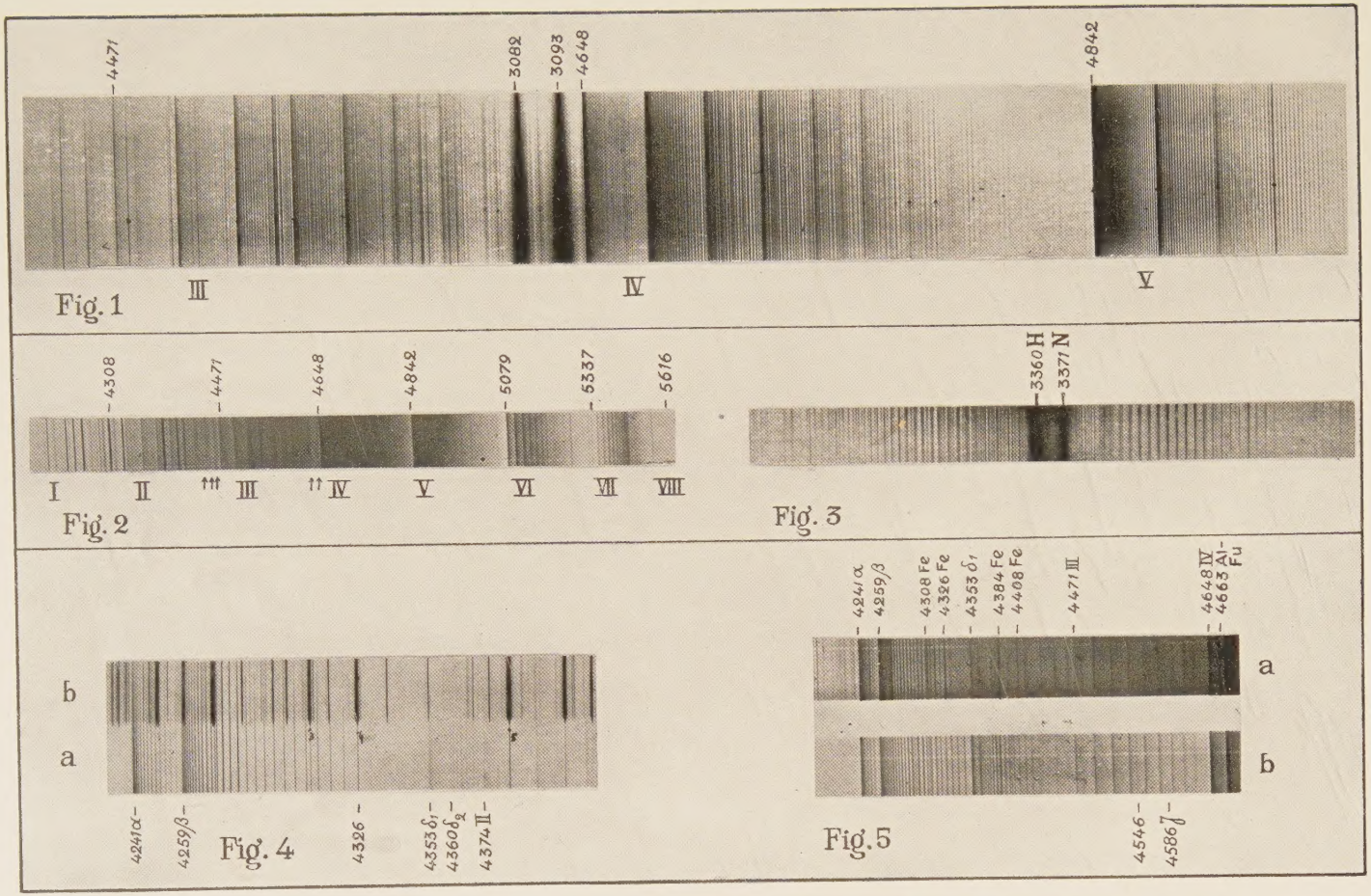
Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Dozenten: A. L. Bernoulli, L.

Bieberbach, R. Fueter, P. Häberlin, A. Hagenbach, E. Hecke, K. Joël, M. Knapp, W. Matthies, H. Mohrmann, K. Nef, Th. Niethammer, A. Riggenbach, G. Senn, O. Spiess, H. Veillon, L. Zehnder, H. Zickendraht.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, allen meinen verehrten Lehrern zu danken für die vielfache Anregung und Belehrung, die ich bei ihnen habe geniessen dürfen; vor allem aber ist es mir ein Bedürfnis, Herrn Prof. Dr. *A. Hagenbach* meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die vielseitige Beratung und das unentwegte Interesse, das er mir während der langen Dauer meiner Untersuchung hat zuteil werden lassen.

Publikationen.

1916. Klimatische Normalwerte für Basel. Verh. Nat. Ges. Basel **27**, S. 149—155.
1920. Zur Registrierung des Schneefalls. Met. Ztschr. **37**, S. 330—331.
1921. Albert Riggenbach †. Met. Ztschr. **38**, S. 148—149.
1921. Hagenbach, Aug. et Mörikofer, W., Le spectre de bande de l'aluminium. Soc. suisse de phys. Arch. scienc. phys. et nat. (5) **3**, S. 301—303.
1921. Die Temperaturverhältnisse in der Luftschicht zwischen dem Boden und einer Höhe von einem Meter. Verh. Schweiz. Nat. Ges. Schaffhausen 1921, II. Teil, S. 108—109.
1922. Das Meteor vom 17. August 1921. Met. Ztschr. **39**, S. 124—125.
1922. Staubzählungen im Engadin. Verh. Schweiz. Nat. Ges. Bern 1922, II. Teil, S. 191—192.
1923. La température de l'air dans la couche d'un mètre d'épaisseur au-dessus du sol. Arch. scienc. phys. et nat. (5) **5**, S. 211—214.
1923. Dénombrements de poussières en Engadine. Arch. scienc. phys. et nat. (5) **5**, S. 421—422.
1923. Observations et théorie du vent de la Maloja. Arch. scienc. phys. et nat. (5) **5**, S. 449—452.
1923. Beobachtungen zur Theorie des Malojawindes. Verh. Schweiz. Nat. Ges. Zermatt 1923, II. Teil, S. 118—119.
1924. Beobachtungen zur Theorie des Malojawindes. Jahresber. Nat. Ges. Graubünd. N. F. **63**, 1923/24, S. 69—101.
1924. Das Bandenspektrum des Aluminiumhydrids. Verh. Schweiz. Nat. Ges. Luzern 1924, II. Teil, S. 106—107.
1924. Weitere Beobachtungen zur Theorie des Malojawindes. Verh. Schweiz. Nat. Ges. Luzern 1924, II. Teil, S. 112—113.
1924. Le spectre de bandes de l'hydrure d'aluminium. Arch. scienc. phys. et nat. (5) **6**, S. 401—404.
1925. Nouvelles observations concernant la théorie du vent de la Maloja. Arch. scienc. phys. et nat. (5) **7**, S. 54—56.


4471
3082
3093
4648
4842
III
IV
V
Fig. 1
4308
4471
4648
4842
5079
5337
5616
I
II
III
IV
V
VI
VII
VIII
Fig. 2
3360 H
3371 N
Fig. 3
b
a
4241α
4259β
4326
4353δ1
4360δ2
4374 II
Fig. 4
4241 α
4259 β
4308 Fe
4326 Fe
4353 δ1
4384 Fe
4408 Fe
4471 III
4648 IV
4665 Al-Fu
a
b
4546
4586 β
Fig. 5